

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-021126

(43)Date of publication of application : 22.01.2004

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

G03G 9/083

G03G 9/087

G03G 15/02

G03G 15/06

G03G 15/08

(21)Application number : 2002-179151

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 19.06.2002

(72)Inventor : HASHIMOTO AKIRA  
MAGOME MICHIHISA  
NAKAMURA TATSUYA  
OKADO KENJI

(54) DRY TYPE TONER AND IMAGE FORMING METHOD USING THE DRY TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a dry type toner that hardly causes the wear of a member of an image forming device and maintains a stable image quality over a long period of time.

SOLUTION: The toner consists at least of a binding resin, toner particles containing wax, and inorganic particulates sticking on the surfaces of the toner particles, and has  $\geq 0.970$  mean circularity and the ratio (Y/X) of the amount of an organic volatile component (Y) at 150° C to the amount of organic volatile component (X) at 100° C is  $\geq 1.5$ , wherein X being  $\leq 200$  ppm and Y being 10 to 400 ppm. The amounts X and Y are determined by an organic volatile component analysis.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.06.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-21126

(P2004-21126A)

(43) 公開日 平成16年1月22日(2004.1.22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
G03G 9/08	G03G 9/08 374	2H005
G03G 9/083	G03G 9/08 365	2H073
G03G 9/087	G03G 9/08 371	2H077
G03G 15/02	G03G 9/08 375	2H200
G03G 15/06	G03G 15/02 102	
審査請求 未請求 請求項の数 37 O L (全 50 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2002-179151 (P2002-179151)	(71) 出願人	000001007
(22) 出願日	平成14年6月19日 (2002. 6. 19)		キヤノン株式会社
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号
		(74) 代理人	100096828
			弁理士 渡辺 敬介
		(74) 代理人	100110870
			弁理士 山口 芳広
		(72) 発明者	橋本 昭
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
			ヤノン株式会社内
		(72) 発明者	馬籠 道久
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
			ヤノン株式会社内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 乾式トナー、該乾式トナーを用いた画像形成方法

## (57) 【要約】

【課題】 画像形成装置の部材の摩耗が生じにくく、安定した画像を長期にわたり維持できる乾式トナーを提供する。

【解決手段】 少なくとも結着樹脂、ワックスを含有するトナー粒子と、該トナー粒子の表面に付着した無機微粉体とからなり、平均円形度を0.970以上とし、有機揮発成分分析において、150℃における有機揮発成分量(Y)と100℃における有機揮発成分量(X)との比(Y/X)が1.5以上、Xが200ppm以下、Yが10～400ppmのトナーとする。

【選択図】 なし。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも結着樹脂、ワックス及び着色剤を含有するトナー粒子の表面に無機微粉体を有するトナーにおいて、該トナーの平均円形度が0.970以上であり、ヘッドスペース法による該トナーの有機揮発成分分析において、該トナーの加熱温度が150℃におけるトナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量(Y)と、該トナーの加熱温度が100℃におけるトナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量(X)との比(Y/X)が1.5以上であり、Xが200ppm以下であり、Yが10~400ppmであることを特徴とする乾式トナー。

## 【請求項 2】

前記乾式トナーのモード円形度が、0.99以上であることを特徴とする請求項1に記載の乾式トナー。

## 【請求項 3】

前記(Y/X)が2.0以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の乾式トナー。

## 【請求項 4】

前記(Y/X)が3.0以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の乾式トナー。

## 【請求項 5】

前記Xが100ppm以下であり、前記Yが20~200ppmであることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか一項に記載の乾式トナー。

## 【請求項 6】

前記トナー粒子は、少なくともスルホン酸基含有樹脂を含有していることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか一項に記載の乾式トナー。

## 【請求項 7】

前記乾式トナーは、結着樹脂100質量部に対してワックスを0.5~50質量部含有することを特徴とする請求項1乃至6のいずれか一項に記載の乾式トナー。

## 【請求項 8】

前記乾式トナーは、示差走査熱量計により測定されるトナーのDSC曲線において、昇温時に40~110℃の範囲に吸熱ピークを有することを特徴とする請求項1乃至7のいずれか一項に記載の乾式トナー。

## 【請求項 9】

前記乾式トナーは、示差走査熱量計により測定されるトナーのDSC曲線において、昇温時に45~90℃の範囲に吸熱ピークを有することを特徴とする請求項1乃至7のいずれか一項に記載の乾式トナー。

## 【請求項 10】

前記乾式トナーのDSC曲線の吸熱ピークがトナー粒子に含有されるワックスに由来することを特徴とする請求項8または9に記載の乾式トナー。

## 【請求項 11】

前記無機微粉体は、個数平均1次粒径4~80nmであり、疎水化処理されていることを特徴とする請求項1乃至10のいずれか一項に記載の乾式トナー。

## 【請求項 12】

前記無機微粉体は、個数平均1次粒径4~80nmであり、シリカ、酸化チタン、アルミナから選ばれる少なくとも1種またはその複酸化物であることを特徴とする請求項1乃至11のいずれか一項に記載の乾式トナー。

## 【請求項 13】

前記無機微粉体は、少なくともシリコンオイルで処理されていることを特徴とする請求項1乃至12のいずれか一項に記載の乾式トナー。

## 【請求項 14】

前記無機微粉体は、少なくともシラン化合物で処理されると同時に、またはその後に、シ

10

20

30

40

50

リコーンオイルで処理されていることを特徴とする請求項 13 に記載の乾式トナー。

【請求項 15】

前記トナー粒子の表面に前記無機微粉体以外の含遷移金属化合物が存在しないことを特徴とする請求項 1 乃至 14 のいずれか一項に記載の乾式トナー。

【請求項 16】

前記含遷移金属化合物が磁性酸化鉄粒子であることを特徴とする請求項 15 に記載の乾式トナー。

【請求項 17】

前記乾式トナーの磁場  $79.6 \text{ k A/m}$  における磁化の強さが  $10 \sim 50 \text{ A m}^2 / \text{kg}$  であることを特徴とする請求項 16 に記載の乾式トナー。

10

【請求項 18】

表面に付着している無機微粉体を除去したトナー粒子表面の X 線光電子分光分析 (ESCA) による測定において、該トナー粒子の表面に存在する炭素元素の存在量 (A) に対する鉄元素の存在量 (B) の比 (B/A) が 0.001 未満であることを特徴とする請求項 16 または 17 に記載の乾式トナー。

【請求項 19】

前記トナー粒子の投影面積相当径を C とし、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いたトナーの断面観察における磁性酸化鉄粒子とトナー表面との距離の最小値を D としたとき、 $D/C \leq 0.02$  の関係を満足するトナー粒子が 50 個数% 以上であることを特徴とする請求項 18 に記載の乾式トナー。

20

【請求項 20】

前記トナー粒子は、結着樹脂 100 質量部に対して磁性酸化鉄粒子を 10 ~ 200 質量部含有することを特徴とする請求項 16 乃至 19 のいずれか一項に記載の乾式トナー。

【請求項 21】

帯電部材に電圧を印加し、像担持体を帯電させる帯電工程と、  
帯電された像担持体に、静電潜像を形成させる静電潜像形成工程と、  
前記静電潜像を表面に保持する像担持体と、トナーを表面に担持するトナー担持体とを対向して配置することにより現像領域を形成し、該現像領域において前記乾式トナーを前記静電潜像に転移させてトナー像を像担持体上に形成する現像工程と、  
像担持体上に形成されたトナー像を転写材に静電転写させる転写工程と、  
を有し、像担持体上に繰り返して作像が行われる画像形成方法において、  
前記トナーは、請求項 1 乃至 20 のいずれか一項に記載の乾式トナーであることを特徴とする画像形成方法。

30

【請求項 22】

前記帯電部材が像担持体と当接部を形成して接触する接触帯電部材であり、該接触帯電部材に電圧を印加することにより像担持体を帯電させることを特徴とする請求項 21 に記載の画像形成方法。

【請求項 23】

前記帯電工程において、当接部を形成する前記接触帯電部材の表面の移動速度と前記像担持体の表面の移動速度が、相対的速度差を有しつつ像担持体を帯電させることを特徴とする請求項 21 または 22 のいずれかに記載の画像形成方法。

40

【請求項 24】

前記帯電工程は、接触帯電部材と前記像担持体が互いに逆方向に移動しつつ像担持体を帯電させることを特徴とする 21 乃至 23 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 25】

前記帯電工程において、接触帯電部材に直流電圧または  $2 \times V_{th}$  ( $V_{th}$ : 直流電圧印加における放電開始電圧) (V) 未満のピーク間電圧を有する交流電圧を直流電圧に重畳した電圧を印加することにより像担持体を帯電させることを特徴とする請求項 21 乃至 24 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 26】

50

前記帯電工程において、接触帯電部材に直流電圧、または $V_{th}$  (V) 未満のピーク間電圧を有する交流電圧を直流電圧に重畳した電圧を印加することにより像担持体を帯電させることを特徴とする請求項 21 乃至 25 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 27】

前記像担持体は、光導電性物質を利用した感光体であることを特徴とする請求項 21 乃至 26 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 28】

前記静電潜像形成工程において、像露光により像担持体に静電潜像を形成させることを特徴とする請求項 21 乃至 27 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 29】

前記現像領域におけるトナー担持体面の移動速度が、像担持体面の移動速度に対し 0.7 ~ 7.0 倍の速度であることを特徴とする請求項 21 乃至 28 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 30】

前記トナー担持体の表面粗度 ( $R_a$ ) は  $0.2 \sim 3.5 \mu m$  であることを特徴とする請求項 21 乃至 29 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 31】

前記現像工程において、トナー担持体上に担持されるトナー層の厚さは  $5 \sim 50 g/m^2$  であることを特徴とする請求項 21 乃至 30 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 32】

前記現像工程において、トナー担持体に当接して配置されたトナー層厚規制部材により、トナー担持体上に担持されたトナー量が規制されることを特徴とする請求項 21 乃至 31 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 33】

前記トナー層厚規制部材は、弾性部材であることを特徴とする請求項 32 に記載の画像形成方法。

【請求項 34】

前記現像工程において、トナー担持体上に担持されるトナーは、像担持体とトナー担持体との間隙よりも薄い厚さであることを特徴とする請求項 21 乃至 33 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 35】

前記像担持体とトナー担持体とが一定の間隙を設けて対向するように配置されており、前記間隙が  $100 \sim 1000 \mu m$  であることを特徴とする請求項 21 乃至 34 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 36】

前記現像工程において、トナー担持体と像担持体との間に、少なくとも交流電界を現像バイアスとして印加して像担持体の静電潜像をトナーによって現像し、前記交流電界はピーク間の電界強度で  $3 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7 V/m$ 、周波数  $100 \sim 5000 Hz$  であることを特徴とする請求項 21 乃至 35 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 37】

前記転写工程において、転写部材が転写時に転写材を介して像担持体に当接しており、像担持体上のトナー像を転写材に転写させることを特徴とする請求項 21 乃至 36 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真法、静電記録法、磁気記録法、トナージェット法の如き画像形成方法に用いられる乾式トナー、及び該乾式トナーを用いる画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

10

20

30

40

50

従来、磁性を有するトナー及び画像形成方法に関しては多くの提案がなされている。

【0003】

米国特許第3,909,258号明細書には電氣的に導電性を有する磁性トナーを用いて現像する方法が提案されている。これは内部に磁性を有する円筒状の導電性スリーブ上に導電性磁性トナーを支持し、これを静電潜像に接触せしめ現像するものである。この際、現像領域において、記録体表面とスリーブ表面の間にトナー粒子により導電路が形成され、この導電路を経てスリーブよりトナー粒子に電荷が導かれ、静電像の画像部との間のクーロン力によりトナー粒子が画像部に付着して現像される。この導電性磁性トナーを用いる現像方法は従来の二成分現像方法にまつわる問題点を回避した優れた方法であるが、反面トナーが導電性であるため、現像した画像を、記録体から普通紙等の最終的な支持部材へ静電的に転写することが困難であるという問題を有している。

10

【0004】

静電的に転写することが可能な高抵抗の磁性トナーを用いる現像方法として、トナー粒子の誘電分極を利用した現像方法がある。しかし、かかる方法は本質的に現像速度が遅い、現像画像の濃度が十分に得られていない等の問題点を有しており、実用上困難である。

【0005】

高抵抗の絶縁性の磁性トナーを用いるその他の現像方法として、トナー粒子相互の摩擦、トナー粒子とスリーブ等との摩擦等によりトナー粒子を摩擦帯電し、これを静電像保持部材に接触して現像する方法が知られている。しかしこの方法は、トナー粒子と摩擦部材との接触回数が少なく、また、用いられる磁性トナーはトナー粒子表面に磁性酸化鉄粒子が多く露出しているため、摩擦帯電が不十分となりやすく帯電不良による画像不良などの問題があった。

20

【0006】

さらに、特開昭55-18656号公報等において、ジャンピング現像方法が提案されている。これはスリーブ上に磁性トナーを極めて薄く塗布し、これを摩擦帯電し、次いでこれを静電像に極めて近接して現像するものである。この方法は、磁性トナーをスリーブ上に薄く塗布することによりスリーブとトナーの接触する機会を増し、十分な摩擦帯電を可能にしている点で優れた方法である。しかしながら、絶縁性磁性トナーを用いる現像方法には、用いる絶縁性磁性トナーに関わる不安定要素がある。それは、絶縁性磁性トナー中には微粉末状の磁性酸化鉄粒子が相当量混合分散されており、該磁性酸化鉄粒子の一部がトナー粒子の表面に露出しているため、磁性トナーの流動性及び摩擦帯電性に影響し、結果として、磁性トナーの現像特性、耐久性等の磁性トナーに要求される種々の特性の変動或いは劣化を引き起こすというものである。

30

【0007】

従来の磁性酸化鉄粒子を含有する磁性トナーを用いた場合に、上述した問題が生じてしまうのは、磁性トナーの表面に磁性酸化鉄粒子が露出していることがその大きな原因と考えられる。即ち、磁性トナーの表面に、トナーを構成する樹脂に比して相対的に抵抗の低い磁性酸化鉄粒子が露出することにより、トナー帯電性能の低下、トナー流動性の低下、その上、長期間の使用においては、トナー同士或いは規制部材との摺擦による磁性酸化鉄粒子の剥離に伴う画像濃度の低下やスリーブゴーストと呼ばれる濃淡のムラの発生などトナーの劣化などが引き起こされるのである。従来より、磁性トナーに含有される磁性酸化鉄に関する提案は出されているが、いまだ改良すべき点を有している。

40

【0008】

一方、トナーは、結着樹脂、着色剤等を熔融混合し、均一に分散した後、微粉碎装置により粉碎し、分級機により分級して、所望の粒径を有するトナーとして製造（粉碎法）されているが、トナーの微小粒径化には材料の選択範囲に制限がある。例えば、樹脂着色剤分散体が十分に脆く、経済的に使用可能な製造装置で微粉碎し得るものでなくてはならない。この要求から、樹脂着色剤分散体を脆くするため、この樹脂着色剤分散体を実際に高速で微粉碎する場合に、広い粒径範囲の粒子が形成され易く、特に比較的大きな割合の微粒子（過度に粉碎された粒子）が含まれるという問題が生ずる。さらに、このように脆性の

50

高い材料は、複写機等において現像用トナーとして使用する際、しばしば、さらに微粉碎ないし粉化を受ける。

【0009】

また、粉碎法では、磁性酸化鉄粒子或いは着色剤等の固体微粒子を樹脂中へ完全に均一に分散することは困難であり、その分散の度合によっては、かぶりの増大、画像濃度の低下の原因となる。さらに、粉碎法は、本質的に、トナーの表面に磁性酸化鉄粒子が露出してしまうため、トナーの流動性や過酷環境下での帯電安定性にどうしても問題が残る。

【0010】

即ち、粉碎法においては、高精彩、高画質化で要求されるトナーの微粒子化に限界があり、それに伴い粉体特性、特にトナーの均一帯電性及び流動性が著しく減衰する。

10

【0011】

上述の様な粉碎法によるトナーの問題点を克服するため、さらには上記の如き要求を満たすため懸濁重合法によるトナーの製造方法が提案されている。懸濁重合によるトナー（以後、重合トナー）は、トナーの微粒子化が容易に可能であり、さらには、得られるトナーの形状が球状であることから流動性に優れ、高画質化に有利となる。しかしながら、この重合トナー中に磁性酸化鉄粒子を含有することにより、その流動性及び帯電特性は著しく低下する。これは、磁性酸化鉄粒子は一般的に親水性であるためにトナー表面に露出しやすいためであり、この問題を解決するためには磁性酸化鉄粒子の表面特性の改質が重要となる。

【0012】

20

一方、重合トナー中の磁性酸化鉄粒子の分散性向上のための表面改質に関しては、数多く提案されている。例えば、特開昭59-200254号公報、特開昭59-200256号公報、特開昭59-200257号公報、特開昭59-224102号公報等に磁性酸化鉄粒子の各種シランカップリング剤処理技術が提案されている。しかしながら、これらの処理によりトナー中の磁性酸化鉄粒子の分散性はある程度向上するものの、磁性酸化鉄粒子表面の疎水化を均一に行うことが困難であるという問題があり、従って、磁性酸化鉄粒子同士の間合や疎水化されていない磁性酸化鉄粒子の発生を避けることができず、トナー中の磁性酸化鉄粒子の分散性を良好なレベルにまで向上させるには不十分である。

【0013】

一方、本発明者らは、磁性酸化鉄粒子の表面を均一に疎水化処理することにより、磁性酸化鉄粒子をトナー粒子内部に均一に分散し、且つ、適度に内包化することで、従来にない優れた画像特性を有する磁性重合トナーが得られることを見出した。この磁性重合トナーは、磁性酸化鉄粒子がトナー表面に実質的に存在しないため、トナーの帯電性が安定しているだけでなく、トナーが接触する部材の磨耗が抑制され、画像形成装置自体も優れた耐久性を示す。従って、部材を構成する材料についても例えば従来よりも強度を落したより安価なものへの代替が可能となる。ところが、トナーの表面に付着させる外添剤の種類によっては、この様な部材構成で長時間にわたってプリントアウトを行なった場合に、部材の磨耗が生じるという問題があった。

30

【0014】

ところで、近年、生活空間、特に室内への有機揮発成分の排出量を削減する努力が様々な分野で行なわれている。プリンター、複写機、ファックス等の事務機器についても、機器から排出される有機揮発成分を低減する試みがなされており、トナー分野に関しても様々な提案がされている。例えば、特開平7-104514号公報、特開平7-104515号公報、特開平8-44110号公報、及び特開平10-142838号公報には有機揮発成分量を低減したトナーについて開示されている。

40

【0015】

特開平7-104514号公報及び特開平7-104515号公報には、有機揮発成分量を低減し、且つ、有機揮発成分の主たる成分がモノマー及び重合溶媒であるトナーが開示されている。しかし、該公報に記載されたトナーの有機揮発成分量は十分に低減されたものとは言い難く、主成分が比較的低沸点のモノマーや重合溶媒であるため、高温でのプリ

50

ントアウトにおいては感光体ドラムへのトナー融着が生じる場合があり、定着器からの臭気を防止することも困難である。

#### 【0016】

また、特開平8-44110号公報には、揮発成分量を低減した、特定の物性のワックスを含有するトナーが開示されている。該公報に従えば、ワックス成分の分散が良好なトナーを得ることができるが、例示されたトナーは磁性体を表面に有する粉砕トナーであり、前述した種々の問題点を有している。

#### 【0017】

さらに、特開平10-142838号公報には、粉砕トナーを水中にて熱球形化して平均円形度を100～150とした、有機揮発成分が100ppm以下であるトナーが開示されている。しかし、該公報で使用されているトナー用結着樹脂はトナー原料として使用する段階ですでに有機揮発成分を除去したものであると考えられ、水中で加熱することにより有機揮発成分が除去できたというものではない。実際に、トナー用結着樹脂に含まれる有機揮発成分は一般に疎水性であり、界面活性剤を含有する水であっても加熱するのみでトナーから除去できるとは考え難い。従って、該公報の実施例に従ってトナーを作製しても、平均円形度を100～150とすることはできても、有機揮発成分量を100ppm以下とすることは必ずしも容易ではない。また、該公報では水に粉砕トナーを分散させる際に多量のポリビニルアルコールやドデシルベンゼンスルホン酸等の界面活性剤を使用しており、その後の洗浄操作を行なってもこれらの分散剤がトナー表面に残存し、特に高温高湿下での帯電性に問題がある。さらに、熱球形化を行なっても、ジ-tert-ブチルサリチル酸亜鉛や磁性酸化鉄粒子がトナー表面に露出しているため、帯電の安定性や部材の磨耗、削れに関して問題がある。

#### 【0018】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題を解決することにある。即ち、本発明の目的は、画像形成装置の部材の磨耗が生じにくく、安定した画像を長期にわたり維持することができ、画像形成において揮発成分による臭気のない乾式トナー及び該乾式トナーを用いた画像形成方法を提供することにある。

#### 【0019】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、少なくとも結着樹脂、ワックス及び着色剤を含有するトナー粒子の表面に無機微粉体を有するトナーにおいて、該トナーの平均円形度が0.970以上であり、ヘッドスペース法による該トナーの有機揮発成分分析において、該トナーの加熱温度が150℃におけるトナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量(Y)と、該トナーの加熱温度が100℃におけるトナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量(X)との比(Y/X)が1.5以上であり、Xが200ppm以下であり、Yが10～400ppmであることを特徴とする乾式トナーである。

#### 【0020】

さらに本発明は、帯電部材に電圧を印加し、像担持体を帯電させる帯電工程と、帯電された像担持体に、静電潜像を形成させる静電潜像形成工程と、前記静電潜像を表面に保持する像担持体と、トナーを表面に担持するトナー担持体とを対向して配置することにより現像領域を形成し、該現像領域において前記乾式トナーを前記静電潜像に転移させてトナー像を像担持体上に形成する現像工程と、像担持体上に形成されたトナー像を転写材に静電転写させる転写工程と、を有し、像担持体上に繰り返して作像が行われる画像形成方法において、前記トナーは、前記本発明の乾式トナーであることを特徴とする画像形成方法である。

#### 【0021】

##### 【発明の実施の形態】

##### 【本発明のトナー】

本発明のトナーの平均円形度は、0.970以上である。



## 【0022】

本発明のトナーに磁性酸化鉄粒子を含有させ磁性トナーとして用いた場合には、円形度が非常に高いためにトナーが現像領域で細い穂を形成し、磁性トナー1個1個の帯電を均一にすることで、かぶりの非常に少ない良好な画像を得ることが可能である。

## 【0023】

平均円形度が0.970以上のトナーは転写性に非常に優れている。これはトナー粒子と感光体との接触面積が小さく、鏡像力やファンデルワールス力等に起因するトナー粒子の感光体への付着力が低下するためと考えられる。

## 【0024】

この際、トナーの円形度分布において、モード円形度が0.99以上であることがより好ましい。モード円形度が0.99以上であると、トナー粒子の多くが真球に近い形状を有することを意味しており、転写性がより一層向上する。

10

## 【0025】

本発明における平均円形度及びモード円形度とは、粒子の形状を定量的に表現する指標として用いたものであり、本発明では東亜医用電子製フロー式粒子像分析装置「FPIA-1000」を用いて測定を行い、測定された粒子の円形度( $a_i$ )を下記式(I)により求め、さらに下記式(II)で示すように測定された全粒子の円形度の総和を全粒子数( $m$ )で除した値を平均円形度( $a_m$ )と定義する。

## 【0026】

円形度( $a_i$ ) =  $L_0 / L$  (I)

20

## 【0027】

(式中、 $L_0$ は乾式トナー粒子像と同じ投影面積をもつ円の周囲長を示し、 $L$ は乾式トナー粒子の投影像の周囲長を示す。)

## 【0028】

## 【数1】

$$\text{平均円形度}(a_m) = \sum_{i=1}^m a_i / m \quad (\text{II})$$

## 【0029】

また、モード円形度とは、0.40から1.00までの円形度を、0.400以上0.410未満、0.410以上0.420未満、…0.990以上1.000未満及び1.000の如く0.01毎に61分割し、測定した各粒子の円形度をそれぞれ各分割範囲に割り振り、円形度頻度分布において頻度値が最大となるピークの円形度である。

30

## 【0030】

尚、本発明で用いる測定装置である「FPIA-1000」は、各粒子の円形度を算出後、平均円形度の算出に当たって、粒子を得られた円形度によって、円形度0.40～1.00を61分割したクラスに分け、分割点の中心値と頻度を用いて平均円形度の算出を行う算出法を用いている。しかしながら、この算出法で算出される平均円形度の各値と、上述した各粒子の円形度を直接用いる算出式によって算出される平均円形度の各値との誤差は、非常に少なく、実質的には無視できる程度のものであり、本発明においては、算出時間の短縮化や算出演算式の簡略化の如きデータの取り扱い上の理由で、上述した各粒子の円形度を直接用いる算出式の利用し、一部変更したこのような算出法を用いても良い。

40

## 【0031】

測定手順としては、以下の通りである。

## 【0032】

界面活性剤約0.1mgを溶解している水10mlに、トナー約5mgを分散させて分散液を調製し、超音波(20kHz、50W)を分散液に5分間照射し、分散液濃度を5000～2万個/ $\mu$ lとして、前記装置により測定を行い、3 $\mu$ m以上の円相当径の粒子群の平均円形度及びモード円形度を求める。

50

## 【0033】

本発明における平均円形度とは、トナーの凹凸の度合いの指標であり、トナーが完全な球形の場合1.000を示し、トナーの表面形状が複雑になるほど平均円形度は小さな値となる。

## 【0034】

本発明において、トナーの平均円形度を0.970以上とする方法としては、前述した懸濁重合法により直接トナー粒子を製造する方法、単量体は溶解するがその樹脂は溶解しない溶媒中で、分散安定剤の存在下に単量体の重合を行なう分散重合法により球形のトナーを得る方法、粉碎法により製造したトナー粒子を熱により球形化する方法、トナー原料の熔融混合物或いは溶液を空气中に噴霧して球形のトナーを製造する方法など様々な方法で達成可能である。

10

## 【0035】

これらのトナーの製造方法のうち、噴霧による方法は球形のトナーが容易に得られるものの、得られたトナーの粒度分布が広くなりやすい。他方、分散重合法は、球形のトナーが容易に得られ、得られるトナーは極めてシャープな粒度分布を示すが、使用する材料の選択が狭いことや有機溶剤の利用が廃溶剤の処理や溶剤の引火性に関する観点から製造装置が複雑で煩雑化しやすい。また、粉碎トナーの平滑化及び球形化処理による製造方法では、平均円形度を0.970以上とすることは必ずしも容易ではなく、球形化処理に多大なコストが生じたり、処理工程によりトナー性能の低下が生じる場合がある。

## 【0036】

一方、懸濁重合法により本発明のトナーを製造する方法は、トナー粒子の円形度や円形度標準偏差の制御が非常に容易であり、特に好ましい製造方法である。

20

## 【0037】

また、本発明のトナーに磁性酸化鉄粒子を含有させ磁性トナーとする場合には、均一に表面が疎水化処理された磁性酸化鉄粒子をトナー原料として用いれば、トナー粒子表面に実質的に磁性酸化鉄粒子が露出していない、磁性酸化鉄粒子がトナー粒子内部に内包化されたトナーを得やすいため、トナーと接触する部材、例えば感光ドラムや定着ローラー、定着フィルムなどの削れや磨耗が抑制されるという点でも、懸濁重合法は特に有利な製造方法である。

## 【0038】

本発明のトナーは、ヘッドスペース法によるトナーの有機揮発成分分析において、トナーの加熱温度が150℃におけるトナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量(Y)と、トナーの加熱温度が100℃におけるトナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量(X)との比(Y/X)が1.5以上であり、且つ、前記Xが200ppm以下であり、前記Yが10~400ppmであることが必須である。

30

## 【0039】

本発明のトナーの有機揮発成分量の定量は、ヘッドスペース法を用いて行われる。ヘッドスペース法とは、トナーを密閉容器中に封入して一定温度で、一定時間加熱して試料と気相間を平衡状態にした後、密閉容器内の気相部のガスをガスクロマトグラフに注入し、揮発成分を定量するというものである。この際、ガスクロマトグラフの検出器としてFID(水素イオン化検出器)を用いて有機揮発成分を検出する。従来よりトナー中の揮発成分の分析方法として、トナーを溶媒に溶解してガスクロマトグラフに注入し定量する方法が知られているが、この方法では溶媒ピークに揮発成分のピークが埋没してしまうため、トナーの有機揮発成分の定量法としては不適である。

40

## 【0040】

本発明のトナーは以下に記述する測定条件において、トナーの加熱温度が150℃におけるトナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量(Y)と、トナーの加熱温度が100℃におけるトナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量(X)の比(Y/X)が1.5以上、好ましくは2以上、さらに好ましくは3以上である。

## 【0041】

50

本発明者らはトナー粒子表面に磁性酸化鉄粒子が実質的に存在せず、しかも重合法により得られた球形の磁性トナーの耐久性について検討を行った結果、ある種の外添剤との組み合わせでは、トナー形状が球形であるがためにトナー粒子とトナーが接触する部材とが外添剤を介して一点に集中して接触してしまうため、表面に磁性酸化鉄粒子が露出をしていなくとも部材の磨耗を生じやすいことが明らかとなった。また、この部材の磨耗はトナー粒子表面からの外添剤の遊離が多いトナーほど顕著になり、多数枚プリントアウトした際に生じてくる外添剤の遊離は、トナーの加熱温度が100℃におけるトナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量(X)と相関があり、その量が多いほど外添剤が遊離しやすく、部材の磨耗も促進されることが明らかとなった。また一方で、定着時においては、トナー粒子表面に付着している外添剤は速やかに除去されてトナー粒子表面が露出され、熱ローラ等の熱源面とトナー粒子表面が直接接触した方が、熱源からトナー粒子への熱伝達が良好であり、少ない熱量で紙に定着できるので好ましいと言えるが、本発明者らの検討によりトナーの加熱温度が150℃におけるトナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量(Y)が多いほど、トナー粒子表面の外添剤は定着時に熔融しかけたトナー粒子の表面から内部へ埋没しやすく、優れた定着性が発現されるということが明らかとなった。

10

## 【0042】

従って、トナーの加熱温度が100℃におけるトナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量(X)は部材の磨耗という観点からは少ない方が好ましく、トナーの加熱温度150℃におけるトナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量(Y)は定着性の観点から多い方が好ましいと言え、本発明者はこれらの相対量について検討を重ねた結果、トナーの加熱温度が150℃におけるトナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量(Y)と、トナーの加熱温度が100℃におけるトナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量(X)との比(Y/X)が1.5以上であることが必須であるという結論を得た。

20

## 【0043】

また、それぞれの条件における有機揮発成分量の絶対量について検討を行った結果、トナーの加熱温度が100℃におけるトナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量(X)は200ppm以下であることが外添剤の遊離防止、部材の磨耗防止の観点から必要であり、トナーの加熱温度が150℃におけるトナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量(Y)については、多いほど定着性は良好となるものの、ある一定値以上ではその効果は頭打ちとなり、また、あまり多すぎるとトナーの帯電性に問題を生じたり、定着器からの臭気の原因ともなり得るので、その量(Y)はトルエンに換算して10~400ppmの範囲にあることが必要であり、20~200ppmが特に好ましい範囲であることが判明した。

30

## 【0044】

本発明のトナーは、トナーの加熱温度が150℃におけるトナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量(Y)と、トナーの加熱温度が100℃におけるトナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量(X)との比(Y/X)が1.5以上であり、且つ、前記Xが200ppm以下であり、前記Yが10~400ppmであることが必須であるが、これは様々な方法により達成可能である。例えば重合トナーの製造の場合には、重合条件の調整により残留モノマー、ベンズアルデヒド、重合開始剤残渣等の残存量を調節する、また、重合終了後に蒸留を行ないトナー中のこれらの揮発成分を水とともに留去して残存量を調節する、さらに、気流乾燥や真空乾燥によりトナー中の揮発成分量を調整する等、従来から知られている方法に加えて、溶剤によりトナー粒子を洗浄することによりトナー中の揮発成分量を調整するという方法等、様々な方法が採用できる。

40

## 【0045】

尚、ヘッドスペース法によるトナーの有機揮発成分量の定量は以下のようにして測定すればよい。

## 【0046】

50

ヘッドスペース用バイアル瓶（容積 22 ml）にトナー 300 mg を精秤し、クリンパーを用いてクリンキャップとテフロン（登録商標）コーティングされた専用セプタムでシールする。このバイアルをヘッドスペースサンプラーにセットし、以下の条件で分析を行なう。そして、得られた GC チャートのピークの総面積値をデータ処理により算出する。尚、この際、トナーを封入していない空のバイアルもブランクとして同時に測定し、例えばセプタムから揮発する有機揮発成分等、ブランクの値についてはトナー測定データから差し引く。尚、トナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量は、バイアルの中にトルエンのみを精秤したものを数点（例えば 0.1  $\mu$ l、0.5  $\mu$ l、1.0  $\mu$ l）準備し、トナーサンプルの測定を行なう前に下記分析条件にてそれぞれ測定を行なった後、トルエンの仕込み量とトルエン面積値から検量線を作成し、この検量線を元にトナーの有機揮発成分の面積値をトナー質量を基準としたトルエンの質量に換算すればよい。

10

## 【0047】

## &lt;測定装置&gt;

ヘッドスペースサンプラー：HEWLETT PACKARD 7694

オープン温度：100℃及び150℃

サンプル加熱時間：60分

サンプルループ（Ni）：1 ml

ループ温度：170℃

トランスファーライン温度：190℃

加圧時間：0.50分

20

LOOP FILL TIME：0.01分

LOOP EQ TIME：0.05分

INJECT TIME：1.00分

GC サイクル時間：80分

キャリアーガス：He

GC：HEWLETT PACKARD 6890 GC（検出器：FID）

カラム：HP-1（内径 0.25  $\mu$ m  $\times$  30 m）

キャリアーガス：He

オープン：35℃で20分ホールド、20℃/分で300℃まで昇温20分ホールド。

INJ：300℃

30

DET：320℃

スプリットレス、コンスタントプレッシャー（20 psi）モード

## 【0048】

本発明のトナーは、トナー粒子の表面に無機微粉体を有するトナーであり、無機微粉体を除去したトナー粒子の表面に、含遷移金属化合物が実質的に存在していないことが好ましい。本発明のトナーは着色剤を必須成分として含有するが、例えば、着色剤として磁性酸化鉄粒子や銅フタロシアニンを含むトナー粒子に含有させる場合、トナー表面には含遷移金属化合物であるこれらの着色剤が実質的に露出していない状態が好ましい。トナー表面に含遷移金属化合物である着色剤が露出した状態であると、安定した帯電性が得られず、画像形成装置の部材の磨耗や削れも生じやすい。

40

## 【0049】

ここでトナー粒子の表面に含遷移金属化合物が実質的に存在していないとは、例えば磁性酸化鉄粒子を含む磁性トナーの場合、後述する X 線光電子分光分析により測定されるトナー粒子の表面に存在する炭素元素の含有量（A）に対する鉄元素の含有量（B）の比（B/A）が、0.001未満である状態をいう。

## 【0050】

本発明のトナーに磁性酸化鉄粒子を含む場合には、トナー粒子が高い帯電量を持つことが好ましく、そのためには表面に電荷のリークサイトとなる磁性酸化鉄粒子が露出していないことが必要である。さらにはトナー粒子表面に磁性酸化鉄粒子が露出している磁性トナーを用いた場合、露出した磁性酸化鉄粒子による感光体等の部材の削れがより顕著

50

となって現れやすい。しかしながら、上述の如き ( $B/A$ ) が 0.001 未満である、即ち、磁性酸化鉄粒子がトナー粒子表面に実質的にほとんど露出していない磁性トナーを用いれば、感光体の削れを著しく低減させることが可能となる。無論、接触転写工程を組み合わせた画像形成方法においてもその効果は絶大であり、非常に高精細な画像を長期に渡って得ることが可能である。さらには ( $B/A$ ) を 0.0005 未満とすれば、高画質及び耐久安定性が格段に向上することからより好ましい。

#### 【0051】

尚、本発明のトナーが磁性酸化鉄粒子を含有する磁性トナーの場合、磁性トナー粒子表面に存在する炭素元素の含有量 ( $A$ ) に対する鉄元素の含有量 ( $B$ ) の比 ( $B/A$ ) は、ESCA (X線光電子分光分析) により表面組成分析を行い算出することができる。

10

#### 【0052】

本発明における、ESCAの装置及び測定条件は、下記の通りである。

**使用装置：PHI社製 1600S型 X線光電子分光装置**

**測定条件：X線源 MgK $\alpha$  (400W)**

**分光領域 800 $\mu$ m $\phi$**

#### 【0053】

本発明では、測定された各元素のピーク強度から、PHI社提供の相対感度因子を用いて表面原子濃度を算出する。

20

#### 【0054】

尚、本測定は表面に付着している無機微粉体を除去したトナー粒子について分析を行なう。具体的には、トナーをイソプロピルアルコール等のトナー粒子を溶解しない溶媒中に入れて超音波洗浄し、トナー粒子とトナー粒子表面に付着している無機微粉体を溶媒中で分離した後、磁石等を用いながらデカンテーションを繰り返して行なって、上澄み液とともに無機微粉体を除去し、残ったトナー粒子を乾燥しESCAの測定を行なう。後述する本実施例においても、同様に測定できる。

#### 【0055】

本発明においてトナーを磁性トナーとするためトナー粒子に含有させる磁性粉体としては、マグネタイト、マグヘマタイト、フェライト等の磁性酸化鉄、鉄、コバルト、ニッケル等の金属或いはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、錫、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウム等の金属の合金及びその混合物が挙げられる。

30

#### 【0056】

これらの中でも、リン、コバルト、ニッケル、銅、マグネシウム、マンガン、アルミニウム、珪素などの元素を含んでもよい四三酸化鉄、 $\gamma$ -酸化鉄等の磁性酸化鉄を主成分とするものが特に好ましく、これらを1種または2種以上併用して用いられる。これら磁性酸化鉄は、モース硬度が5~7のものが好ましい。

#### 【0057】

磁性酸化鉄粒子の形状としては、8面体、6面体、球形、針状、鱗片状などがあるが、8面体、6面体、球形、不定型等の異方性の少ないものが画像濃度を高める上で好ましい。こういった磁性酸化鉄粒子の形状はSEM (走査型電子顕微鏡) などによって確認することができる。

40

#### 【0058】

また、本発明における磁性酸化鉄粒子の磁気特性としては、磁場 795.8 kA/m 下で飽和磁化が 10~200 A m<sup>2</sup> / kg、残留磁化が 1~100 A m<sup>2</sup> / kg、抗磁力が 1~30 kA/m であるものが好ましく用いられる。

#### 【0059】

本発明において磁性酸化鉄粒子の磁気特性は、振動型磁力計「VSMP-1-10」(東英工業社製)を用いて、25℃の室温にて外部磁場 796 kA/m で測定する方法により

50

実施可能である。

【0060】

本発明のトナーが磁性酸化鉄粒子を含有する磁性トナーの場合、用いられる磁性酸化鉄粒子の体積平均粒径としては0.01～1.0μmが好ましく、さらに好ましくは0.05～0.5μmが好ましい。体積平均粒径が0.01μm未満の場合、黒色度の低下が顕著となり、白黒用トナーの着色剤としては着色力が不十分となるうえに、磁性酸化鉄粒子の凝集が強くなるため、分散性が悪化する傾向となる。一方、体積平均粒径が1.0μmを超えてしまうと、一般の着色剤と同様に着色力が不足するようになる。加えて、特に小粒径トナー用の着色剤として使用する場合、個々のトナー粒子に同個数の磁性酸化鉄粒子を分散させることが確率的に困難となり、分散性が悪化しやすい。

10

【0061】

尚、磁性酸化鉄粒子の体積平均粒径は、TEM（透過型電子顕微鏡）を用いて測定できる。具体的には、測定するトナーの粉体サンプルをTEMで観察し、視野中の100個の磁性酸化鉄粒子の粒径を測定して、体積平均粒径を求める。

【0062】

前述のTEMによる具体的な観察方法としては、常温硬化性のエポキシ樹脂中へ観察すべき粒子を十分に分散させた後、温度40℃の雰囲気中で2日間硬化させ得られた硬化物を、ダイヤモンド歯を備えたマイクロームにより薄片状のサンプルとして観察する方法が例示される。

【0063】

また、本発明のトナーに磁性酸化鉄粒子を含有させ、懸濁重合法により製造する場合には、用いる磁性酸化鉄粒子はその粒子表面が予め疎水化処理されていることが好ましく、磁性酸化鉄粒子の粒子表面を疎水化する際、水系媒体中で、磁性酸化鉄粒子を一次粒径となるよう分散しつつカップリング剤を加水分解しながら表面処理する方法を用いると、磁性酸化鉄粒子の表面が均一、且つ、適度に疎水化処理されるため特に好ましい。この疎水化処理方法は気相中で乾式処理する方法よりも、磁性酸化鉄粒子同士の合一が生じにくく、また疎水化処理による磁性酸化鉄粒子間の帯電反発作用が働き、磁性酸化鉄粒子はほぼ一次粒子の状態で表面処理される。

20

【0064】

カップリング剤を水系媒体中で加水分解しながら磁性酸化鉄粒子表面を処理する方法は、クロシラン類やシラザン類のようにガスを発生するようなカップリング剤を使用する必要もなく、さらに、これまで気相中では磁性酸化鉄粒子同士が合一しやすく、良好な処理が困難であった高粘性のカップリング剤も使用できるようになり、疎水化の効果は絶大である。

30

【0065】

本発明に用いる磁性酸化鉄粒子の表面処理において使用できるカップリング剤としては、例えば、シランカップリング剤、チタンカップリング剤等が挙げられる。より好ましく用いられるのはシランカップリング剤であり、一般式(1)で表されるものである。

【0066】



[式中、Rはアルコキシ基を示し、mは1～3の整数を示し、Yはアルキル基、ビニル基、グリシドキシ基、メタクリル基の如き炭化水素基を示し、nは1～3の整数を示す。ただし、m+n=4である。]

40

【0067】

上記一般式(1)で示されるシランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、n-ヘキサデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリメトキシ

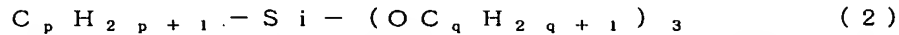
50

シシラン等を挙げることができる。

【0068】

特に、下記一般式(2)で表されるアルキルトリアルコキシシランカップリング剤を使用して水系媒体中で磁性酸化鉄粒子を疎水化処理するのが良い。

【0069】



[式中、pは2～20の整数を示し、qは1～3の整数を示す]

【0070】

上記式におけるpが2より小さいと疎水化処理は容易となるが、疎水性を十分に付与することが困難であり、トナー粒子からの磁性酸化鉄粒子の露出を抑制するのが難しくなる。また、pが20より大きいと疎水性は十分になるが、磁性酸化鉄粒子同士の合一が多くなり、トナー中へ磁性酸化鉄粒子を十分に分散させることが困難になり、カブリや転写性が悪化傾向となる。

10

【0071】

また、qが3より大きいとシランカップリング剤の反応性が低下して疎水化が十分に行われにくくなる。特に、式中のpが2～20の整数(より好ましくは、3～15の整数)を示し、qが1～3の整数(より好ましくは、1または2の整数)を示すアルキルトリアルコキシシランカップリング剤を使用するのが良い。

【0072】

その処理量は、磁性酸化鉄粒子100質量部に対して、0.05～20質量部、好ましくは0.1～10質量部とするのが良い。

20

【0073】

本発明において「水系媒体」とは、水を主要成分としている媒体である。具体的には、水系媒体として水そのもの、水に少量の界面活性剤を添加したもの、水にpH調製剤を添加したもの、水に有機溶剤を添加したものが挙げられる。

【0074】

界面活性剤としては、ポリビニルアルコールの如きノンイオン系界面活性剤が好ましい。界面活性剤は、水100質量部に対して0.1～5質量部添加するのが良い。pH調製剤としては、塩酸の如き無機酸が挙げられる。有機溶剤としては、メタノール等が挙げられ、水に対して0～500%添加されてもよい。

30

【0075】

磁性酸化鉄粒子の表面処理方法として水系媒体中でカップリング剤で処理するには、水系媒体中で適量の磁性酸化鉄粒子及びカップリング剤を攪拌する方法が挙げられる。例えば、攪拌羽根を有する混合機(具体的には、アトライター、TKホモミキサーの如き高剪断力混合装置)で、磁性酸化鉄粒子が水系媒体中で、一次粒子になるように充分に行うのがよい。

【0076】

こうして得られる表面処理された磁性酸化鉄粒子は粒子の凝集が見られず、個々の粒子表面が均一に疎水化処理されているため、重合トナー用の材料として用いた場合、トナー粒子中への分散性が非常に良好である。しかもトナー粒子表面からの露出が無く、ほぼ球形に近い重合トナーが得られる。

40

【0077】

上述のカップリング剤で表面処理された磁性酸化鉄粒子を用いることにより、円形度が0.970以上、さらにはモード円形度が0.99以上で、ESCAにより測定されるトナーの表面に存在する炭素元素の含有量(A)に対する鉄元素の含有量(B)の比(B/A)が0.001未満という磁性トナーを得ることが可能となり、このトナーを本発明の画像形成方法で用いると高画質の安定化が達成できる。さらには、(B/A)を0.0005未満とすれば、高画質及び耐久安定性が格段に向上する。

【0078】

本発明に用られる磁性酸化鉄粒子は、結着樹脂100質量部に対して、10～200質量

50

部を用いることが好ましい。さらに好ましくは20～180質量部を用いることが良い。10質量部未満ではトナーの着色力が乏しく、カブリの抑制も困難である。一方、200質量部を越えると、トナー担持体への磁力による保持力が強まり現像性が低下したり、個々のトナー粒子への磁性酸化鉄粒子の均一な分散が難しくなるだけでなく、定着性が低下してしまうことがある。

#### 【0079】

本発明のトナーは、磁性酸化鉄粒子以外の公知の他の着色剤を含有させても良い。この際に使用可能な着色剤としては、公知の染料及び顔料が挙げられる。これらの着色剤は、単独で用いてもよく、複数種を併用して用いてもよい。また、これらの磁性酸化鉄粒子以外の着色剤の添加量は、結着樹脂100質量部に対して1～20質量部を用いることが好ま

10

#### 【0080】

磁性酸化鉄粒子以外の着色剤としては、例えば、ニグロシン染料／顔料、カーボンブラックなどの他、以下に示すシアン着色剤、マゼンタ着色剤及びイエロー着色剤が挙げられる。

#### 【0081】

シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アンスラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。具体的には、C. I. ピグメントブルー1、7、15、15：1、15：2、15：3、15：4、60、62、66等が特に好適に利

20

#### 【0082】

イエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物等が用いられる。具体的には、C. I. ピグメントイエロー12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、109、110、111、128、129、147、168、180等が好適に用いられる。

#### 【0083】

マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物等が用いられる。具体的には、C. I. ピグメントレッド2、3、5、6、7、23、48；2、48；3、48；4、57；1、81；1、144、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221、254が特に好ましい。

30

#### 【0084】

尚、これらの着色剤は、上記磁性酸化鉄粒子と同様に、表面が疎水化処理されたものを用いても良い。また、適宜洗浄、乾燥等を行うことにより、磁性酸化鉄粒子については疎水化に用いた疎水化処理剤の残渣や不純物等を除去することにより、本発明のトナーの有機揮発成分量を調整することが可能である。

#### 【0085】

本発明のトナーのトナー粒子の構成材料である結着樹脂は、従来公知の材料から任意に選択されるが、一例を挙げれば、スチレン－アクリル共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。

40

#### 【0086】

上記結着樹脂のガラス転移点温度（ $T_g$ ）は、50～70℃であることが好ましく、50℃よりも低いとトナーの保存性が低下し、70℃よりも高いと定着性に劣る傾向がある。

#### 【0087】

結着樹脂のガラス転移温度（ $T_g$ ）は、後述するワックスの示差熱分析による吸熱ピークと同様に測定することができる。即ち、ガラス転移温度（ $T_g$ ）は、パーキンエルマー社製のDSC-7を用いて、「ASTMD3418-8」に準じて行う。装置検出部の温度

50



補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。測定サンプルにはアルミニウム製のパンを用い、対照用に空パンをセットし、昇温速度 10℃/分で測定を行うことにより実施可能である。

#### 【0088】

本発明のトナーは粉砕法によっても製造可能であるが、トナー粒子表面に磁性酸化鉄粒子などの含遷移金属化合物が存在しないことが好ましいため、重合法により本発明のトナーを得る方がより簡便で好ましい。重合法により本発明のトナーを得る場合には、重合性単量体とワックス及び着色剤を少なくとも含有する重合性組成物を重合することにより得ることができる。この際使用できる重合性単量体としては、スチレン、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 n-プロピル、アクリル酸 n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアрил、アクリル酸 2-クロロエチル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n-プロピル、メタクリル酸 n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアрил、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等のメタクリル酸エステル類その他のアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等の単量体から任意に選択される。上記単量体は充分に精製されたものを用いることにより、トナーの有機揮発成分量を調整することが可能である。

#### 【0089】

また、本発明においては、トナーの加熱温度が 150℃でのトナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量 (Y) と、トナーの加熱温度が 100℃でのトナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量 (X) との比 (Y/X) を 1.5 以上とし、且つ、X を 200 ppm 以下、Y を 10~400 ppm とするために、必要に応じて開始剤の分解物 (例えば過酸化ベンゾイルの分解により生じる安息香酸や t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートの分解により生じる 2-エチルヘキサノ酸) を重合反応と同時に、或いは後工程において除去することができる。その場合、開始剤分解物の除去手段としては蒸留、乾燥、洗浄等の様々な方法が用いられ、例えば分解物が安息香酸などのカルボン酸である場合には、重合反応中、或いは重合が実質的に終了した時点で系の pH を炭酸ナトリウムや水酸化ナトリウムなどでアルカリ性にするにより、分解物であるカルボン酸をカルボン酸塩として水相に溶出させてトナーから除去する方法が採用できる。

#### 【0090】

本発明に係わるトナーは、示差走査熱量計により測定されるトナーの DSC 曲線において、昇温時に 40~110℃、より好ましくは 45~90℃に吸熱ピークを有することが好ましい。

#### 【0091】

転写材上に転写されたトナー像はその後、熱・圧力等のエネルギーにより転写材上に定着され、半永久的画像が得られる。この際、熱ロール式定着が一般に良く用いられる。

#### 【0092】

体積平均粒径が 10 μm 以下のトナーを用いれば、非常に高精細な画像を得ることができるが、粒径の細かいトナー粒子は紙等の転写材を使用した場合に紙の繊維の隙間に入り込み、熱定着用ローラからの熱の受け取りが不十分となり、低温オフセットが発生しやすい。

#### 【0093】

しかしながら、示差走査熱量計により測定されるトナーの DSC 曲線において、昇温時に 40~110℃の範囲に吸熱ピークを有するようにトナーを設計すると、高解像性と耐オフセット性を両立させつつ感光体の削れを防止することが可能となる。トナーの前記吸熱ピークが 40℃よりも小さいと耐保存安定性や帯電性に問題が生じる場合があり、該吸熱ピークが 110℃よりも大きいと感光体の削れを防止することが困難となる場合がある。

#### 【0094】

10

20

30

40

50

示差走査熱量計により測定されるトナーのDSC曲線において、昇温時に吸熱ピークを40～110℃の範囲に発現させる方法としては様々な方法があるが、例えばトナーを製造する際に、後述する従来公知のワックスを原材料の一部として使用することにより容易に達成可能である。

【0095】

尚、トナーやワックスの吸熱ピーク温度の測定は、ASTM D 3418-8に準じて行う。測定には、例えばパーキンエルマー社製「DSC-7」を用いる。装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。測定サンプルにはアルミニウム製のパンを用い、対照用に空パンをセットし、昇温速度10℃/minで測定を行う。また、前記したように、上記測定装置によって、結着樹脂成分等のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)を測定することもできる。

10

【0096】

本発明のトナーに使用可能なワックスとしては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラクトム等の石油系ワックス及びその誘導体、モンタンワックス及びその誘導体、フィッシュアトロプシュ法による炭化水素ワックス及びその誘導体、ポリエチレンに代表されるポリオレフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス、キャンドリラワックス等天然ワックス及びその誘導体などで、誘導体には酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合体、グラフト変性物を含む。さらには、高級脂肪族アルコール、ステアリン酸、パルミチン酸等の脂肪酸、またはその化合物、酸アミドワックス、エステルワックス、ケトン、硬化ヒマシ油及びその誘導体、植物系ワックス、動物性ワックス等が挙げられるが、いずれも示差熱分析における吸熱ピークが、40～110℃、さらには45～90℃であるものが好ましい。また、当該ワックスの洗浄、蒸留、乾燥等を行なうことにより、トナーの有機揮発成分量を調整することが可能であり、例えば比較的低沸点の不純物を蒸留により除去することも好適に行なわれる。

20

【0097】

本発明のトナーに用いられるワックスは、結着樹脂100質量部に対して0.5～50質量部の範囲の含有量であることが好ましい。含有量が0.5質量部未満では低温オフセット抑制効果が充分でなく、50質量部を超えてしまうと長期間の保存性が悪化すると共に、他のトナー材料の分散性が悪くなり、トナーの流動性の悪化や画像特性の低下につながる可能性がある。

30

【0098】

本発明のトナーは、荷電特性を安定化するために荷電制御剤を配合しても良い。荷電制御剤としては、公知のものが利用でき、特に帯電スピードが速く、且つ、一定の帯電量を安定して維持できる荷電制御剤が好ましい。さらに、トナーを直接重合法を用いて製造する場合には、重合阻害性が低く、水系分散媒体への可溶化物が実質的にない荷電制御剤が特に好ましい。具体的な化合物としては、ネガ系荷電制御剤としてサリチル酸、アルキルサリチル酸、ジアルキルサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸の如き芳香族カルボン酸の金属化合物、アゾ染料或いはアゾ顔料の金属塩または金属錯体、スルホン酸またはカルボン酸基を側鎖に持つ高分子型化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリックスアレーン等が挙げられる。ポジ系荷電制御剤として四級アンモニウム塩、該四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、ニグロシン系化合物、イミダゾール化合物等が挙げられる。これらの中でも高分子型化合物はトナーの加熱温度が150℃におけるトナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量(Y)を所望の範囲とし易いので好適に利用される。

40

【0099】

また、負帯電性トナーを得たい場合には、高分子型化合物の中でも特にスルホン酸基含有樹脂、例えばスチレンとアクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(塩)の共重合体、スチレン、n-ブチルアクリレート、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(塩)の3元系共重合体や、スチレン、2-エチルヘキシルアクリレート、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(塩)の3元系共重合体などが好適に使用される。

50

## 【0100】

また、上記荷電制御剤の再結晶、洗浄、再沈殿、分別、乾燥等を行なうことによりトナーの有機揮発成分量を調整することも可能であり、例えば荷電制御剤に含まれる原料、溶媒等の不純物を除去することも好適に行なわれる。

## 【0101】

荷電制御剤の使用量としては、結着樹脂の種類、他の添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくは結着樹脂100質量部に対して0.1～10質量部、より好ましくは0.1～5質量部の範囲で用いられる。

## 【0102】

本発明の乾式トナーは、荷電制御剤の添加は必須ではなく、トナー層厚規制部材やトナー担持体との摩擦帯電を積極的に利用することでトナー中に必ずしも荷電制御剤を含む必要はない。

## 【0103】

本発明のトナーは、トナー粒子の表面に無機微粉体を有する。

## 【0104】

無機微粉体は、トナーの流動性改良及び帯電均一化のためにトナー粒子に添加、混合され、添加された無機微粉体はトナー粒子の表面に均一に付着した状態で存在する。

## 【0105】

本発明に用いられる無機微粉体は、好ましくは個数平均1次粒径が4～80nmである。無機微粉体の個数平均1次粒径が80nmよりも大きい場合、或いは80nm以下の無機微粉体が添加されていない場合には、良好なトナーの流動性が得られず、トナー粒子への帯電付与が不均一になり易く、カブリの増大、画像濃度の低下、トナー飛散等の問題を避けられないことがある。無機微粉体の個数平均1次粒径が4nmよりも小さい場合には、無機微粉体の凝集性が強まり、一次粒子ではなく解砕処理によっても解れ難い強固な凝集性を持つ粒度分布の広い凝集体として挙動し易く、凝集体の現像、像担持体或いは現像担持体等を傷つけるなどによる画像欠陥を生じ易くなる。トナー粒子の帯電分布をより均一とするためには無機微粉体の個数平均1次粒径は6～35nmであることがより好ましい。

## 【0106】

本発明において、無機微粉体の個数平均1次粒径の測定法は、SEMにより拡大撮影したトナーの写真で、さらにSEMに付属させたXMA(X線分光分析)等の元素分析手段によって無機微粉体の含有する元素でマッピングされたトナーの写真を対照しつつ、トナー粒子表面に付着或いは遊離して存在している無機微粉体の1次粒子を100個以上測定し、個数平均径を求めることで得られる。

## 【0107】

本発明で用いられる無機微粉体としては、シリカ、アルミナ、チタニアから選ばれる無機微粉体またはその複酸化物などが使用できる。シリカの複酸化物としては、例えば、ケイ酸微粉体が挙げられる。

## 【0108】

ケイ酸微粉体としては、ケイ素ハロゲン化物の蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法またはヒュームドシリカと称される乾式シリカ、及び水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカの両者が使用可能である。表面及びケイ酸微粉体の内部にあるシラノール基が少なく、また $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 等の製造残滓の少ない乾式シリカの方が好ましい。また、乾式シリカにおいては、製造工程において例えば、塩化アルミニウム、塩化チタン等他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによって、シリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能でありそれらも包含する。

## 【0109】

本発明において、個数平均1次粒径が4～80nmの無機微粉体の添加量は、トナー粒子100質量部に対して0.1～5.0質量部であることが好ましい。添加量が0.1質量

10

20

30

40

50

部未満ではその効果が十分ではなく、5.0質量部以上では定着性が悪くなることがある。

【0110】

本発明における無機微粉体は、トナーの流動性改良及びトナー粒子の帯電均一化のために添加されるが、無機微粉体を疎水化処理するなどの処理によってトナーの帯電量の調整、環境安定性の向上等の機能を付与することも好ましい形態である。

【0111】

トナーに添加された無機微粉体が吸湿すると、トナー粒子の帯電量が著しく低下し、トナー飛散が起こり易くなる。

【0112】

無機微粉体を疎水化処理する疎水化処理剤としては、シリコンワニス、各種変性シリコンワニス、シリコンオイル、各種変性シリコンオイル、シラン化合物、シランカップリング剤、その他有機ケイ素化合物、有機チタン化合物の如き処理剤を単独で或いは併用して処理しても良い。

【0113】

その中でも、上記シリコンオイルにより処理したものが好ましく、より好ましくは、無機微粉体を疎水化処理すると同時或いは処理した後に、シリコンオイルにより処理したものを磁性トナー粒子に用いると、高温環境下でもトナー粒子の帯電量を高く維持し、トナー飛散を防止する上でよい。

【0114】

そのような無機微粉体の処理条件としては、例えば第一段反応として上記疎水化処理剤でシラン化反応を行ないシラノール基を化学結合により消失させて疎水化処理した後、第二段反応としてシリコンオイルにより表面に疎水性の薄膜を形成する方法が挙げられ、それによりさらに疎水性を高めることができる。より好ましい処理方法として、第一段反応としてシラン化合物を疎水化処理剤として用い、第二段反応にシリコンオイルで処理する方法が挙げられる。

【0115】

シリコンオイルの処理の方法としては、例えばシラン化合物で処理された無機微粉体とシリコンオイルとをヘンシェルミキサー等の混合機を用いて直接混合してもよいし、無機微粉体にシリコンオイルを噴霧する方法を用いてもよい。或いは適当な溶剤にシリコンオイルを溶解或いは分散せしめた後、無機微粉体を加えて混合し、溶剤を除去する方法でもよい。無機微粉体の凝集体の生成が比較的少ない点で噴霧機を用いる方法がより好ましい。

【0116】

上記シリコンオイルは、25℃における粘度が10～200,000mm<sup>2</sup>/sのものが、さらには3,000～80,000mm<sup>2</sup>/sのものが好ましい。10mm<sup>2</sup>/s未満では、無機微粉体に安定性が無く、熱及び機械的な応力により、画質が劣化する傾向がある。200,000mm<sup>2</sup>/sを超える場合は、均一な処理が困難になる傾向がある。

【0117】

このようなシリコンオイルとしては、例えば、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、α-メチルスチレン変性シリコンオイル、クロルフェニルシリコンオイル、フッ素変性シリコンオイル等が特に好ましい。

【0118】

シリコンオイルの処理量は、無機微粉体100質量部に対し、1～23質量部、好ましくは5～20質量部が良い。シリコンオイルの量が少なすぎると良好な疎水性が得られず、多すぎるとカブリ発生等の不具合が生ずることがある。

【0119】

無機微粉体を処理するための上記シラン化合物としては、例えば、ヘキサメチルジシラザンなどの有機ケイ素化合物等が挙げられる。

【0120】

10

20

30

40

50

本発明で用いられる無機微粉体は、BET法で測定した窒素吸着により比表面積が $20 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲のものが好ましい。

【0121】

比表面積はBET法に従って、比表面積測定装置オートソープ1（湯浅アイオニクス社製）を用いて試料表面に窒素ガスを吸着させ、BET多点法を用いて比表面積を算出することにより得ることができる。後述する本実施例においても、同様に測定できる。

【0122】

また、本発明のトナーは、クリーニング性向上等の目的で、1次粒径が $30 \text{ nm}$ を超える（好ましくは比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満）、より好ましくは1次粒径が $50 \text{ nm}$ 以上（好ましくは比表面積が $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満）の球形に近い無機微粒子または有機微粒子をさらに添加することも好ましい形態のひとつである。具体的には、例えば、球状シリカ粒子、球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子、球状樹脂粒子等が好ましく用いられる。

10

【0123】

さらに、本発明のトナーには、実質的な悪影響を与えない範囲内でさらに他の添加剤、例えばテフロン（登録商標）粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末の如き滑剤粉末、或いは酸化セリウム粉末、炭化ケイ素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末などの研磨剤、或いは例えば酸化チタン粉末、酸化アルミニウム粉末などの流動性付与剤、ケーキング防止剤、また、逆極性の有機及び／または無機微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。これらの添加剤も表面を疎水化処理して用いることが可能である。

20

【0124】

尚、無機微粉体やその他の添加剤の洗浄、乾燥等を行なうことにより本発明のトナーの有機揮発成分量を調整することも可能であり、例えば疎水化処理剤の残渣や不純物等を除去することも好適に行なわれる。

【0125】

本発明において、トナー粒子に磁性酸化鉄粒子を含有させて磁性トナーとして用いる場合、該トナー粒子の投影面積相当径を $C$ とし、TEMを用いたトナーの断面観察における磁性酸化鉄粒子とトナー表面との距離の最小値を $D$ としたとき、 $D/C \leq 0.02$ の関係を満たすトナー粒子の粒子数が50%以上であることが好ましく、より好ましくは65%以上、望ましくは75%以上である。

30

【0126】

$D/C \leq 0.02$ の関係を満たすトナー粒子数が50%未満の場合には、過半数のトナー粒子において少なくとも $D/C = 0.02$ 境界線よりも外側には磁性酸化鉄粒子が全く存在しないことになる。この場合、仮にトナー粒子を球形として想定すると、1つのトナー粒子を全空間とした場合に磁性酸化鉄粒子が存在しない空間は、トナー粒子の表面側に少なくとも11.5%は存在することになる。実際には、最近接位置に磁性酸化鉄粒子が均一に整列してトナー粒子内部に内壁を作るように存在するわけではないので12%以上になることは明らかである。このような粒子から構成される磁性トナーにおいては、多数枚のプリントアウトの際にトナーのチャージアップによるカブリの悪化や画像能度の低下が生じやすく、その傾向は特に低温環境下で顕著となる。

40

【0127】

本発明において、TEMによる具体的な $D/C$ の測定方法としては、常温硬化性のエポキシ樹脂中へ観察すべき粒子を十分に分散させた後に温度 $40^\circ\text{C}$ の雰囲気中で2日間硬化させ得られた硬化物を、そのまま、或いは凍結してダイヤモンド歯を備えたマイクロトームにより薄片状のサンプルとして観察する方法が好ましい。

【0128】

該当する粒子数の割合の具体的な決定方法については、以下の通りである。

【0129】

TEMにて $D/C$ を決定するための粒子は、顕微鏡写真での断面積から円相当径を求め、その値が数平均粒径の $\pm 10\%$ の幅に含まれるものを該当トナー粒子とし、その該当トナ

50

一粒子について、磁性酸化鉄粒子表面と該トナー粒子表面との距離の最小値（D）を計測し、 $D/C$ を計算する。こうして計算された $D/C$ 値が0.02以下の粒子の割合を、下記式（I I I）により求めるものと定義する。このときの顕微鏡写真は精度の高い測定を行うために、1万～2万倍の倍率が好適である。

【0130】

本発明では、透過型電子顕微鏡（日立製H-600型）を装置として用い、加速電圧100kVで観察し、拡大倍率が1万倍の顕微鏡写真を用いて観察・測定する。後述する実施例においても同様に測定できる。

【0131】

【数2】

$D/C \leq 0.02$ を満足するトナー粒子の割合（%）

$$= \frac{\text{該当トナー粒子のうち、} \\ D/C \leq 0.02 \text{を満足するトナー粒子数}}{\text{円相当径が数平均粒径} \pm 10\% \text{に} \\ \text{該当するトナー粒子の全数}} \times 100 \quad (\text{I I I})$$

【0132】

本発明で、 $D/C \leq 0.02$ の関係を満たすトナー粒子の割合を50%以上とするには、磁性酸化鉄粒子中に含まれる粒径0.03～0.1 $\mu\text{m}$ の範囲のトナー粒子や0.3 $\mu\text{m}$ 以上の粒径のトナー粒子の比率を小さくしたり、磁性酸化鉄粒子の表面処理剤の種類や処理の均一性を制御することなどが挙げられる。

【0133】

本発明において、さらに高画質化のため、より微小な潜像ドットを忠実に現像するためには、トナーの体積平均粒径が3～10 $\mu\text{m}$ 、さらには4～8 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。体積平均粒径が3 $\mu\text{m}$ 未満のトナーにおいては、転写効率の低下から感光体上の転写残トナーが多くなり、感光体の削れやトナー融着の抑制が難しくなる。さらに、トナー全体の表面積が増えることに加え、粉体としての流動性及び攪拌性が低下することからカブリや転写性が悪化傾向となり、削れや融着以外にも画像の不均一ムラの原因となりやすいため、本発明で使用するトナーには好ましくない。

【0134】

また、トナーの体積平均粒径が1.0 $\mu\text{m}$ を超える場合には、文字やライン画像に飛び散りが生じやすく、高解像度が得られにくい。さらに装置が高解像度になっていくと8 $\mu\text{m}$ 以上のトナーは1ドットの再現が悪化する傾向にある。より安定した帯電性と現像性を維持するためには、トナーの体積平均粒径が4 $\mu\text{m}$ 以上8.0 $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0135】

本発明のトナーの個数分布における変動係数は35%以下であることが好ましい。変動係数が35%を超えると、感光体表面、トナー層厚規制部材等への融着が起きやすく、画像欠陥を生じることがある。尚、トナー粒子の個数分布における変動係数S1は下式（I V）から算出される。

【0136】

$$\text{変動係数 } S1 = (S/D1) \times 100 \quad (\text{I V})$$

（式中、Sはトナー粒子の個数分布における標準偏差値を示し、D1は個数分布から求めた個数基準の個数平均粒径（ $\mu\text{m}$ ）を示す。）

【0137】

ここで、トナーの体積平均粒径及び個数平均粒径及び粒度分布は「コールターカウンターT A - I I 型」または「コールターマルチサイザー」（コールター社製）等種々の方法で測定可能である。本発明においては、「コールターマルチサイザー」（コールター社製）を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス（日科機製）及び「P C 9 8 0

「パーソナルコンピュータ」(NEC製)を接続し、電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調整する。例えば、「ISOTON R-II」(コールターサイエンティフィックジャパン社製)が使用できる。測定法としては、前記電解水溶液10.0~150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1~5ml加え、さらに測定試料を2~20mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1~3分間分散処理を行い前記コールターマルチサイザーによりアパーチャーとして100 $\mu$ mアパーチャーを用いて、2 $\mu$ m以上のトナー粒子の体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出する。

#### 【0138】

それから、本発明に係わるところの体積分布から求めた体積基準の体積平均粒径(D4: 各チャンネルの中央値をチャンネルの代表値とする)、個数分布から求めた個数基準の個数平均粒径(D1)と個数変動係数(S1)を求めることができる。後述する本実施例においても、同様に測定できる。

#### 【0139】

また、本発明のトナーを、トナー粒子に磁性酸化鉄粒子を含有させた磁性トナーとして用いる場合は、該磁性トナーの磁場79.6kA/m(1000エルステッド)における磁化の強さは10~50Am<sup>2</sup>/kg(emu/g)であることが好ましい。

#### 【0140】

磁性トナーは、現像装置内に磁気力発生手段を設けることでトナーの漏れを防止でき、トナーの搬送性或いは攪拌性を高められる。また、トナー担持体上に磁力が作用するように磁気力発生手段を設けることで、磁性トナーが穂立ちを形成するためにトナーの飛散を防止することが容易となる。

#### 【0141】

本発明において磁場79.6kA/mにおける磁化の強さを規定する理由は、磁性酸化鉄粒子の磁気特性を表わす量としては、磁気飽和における磁化の強さ(飽和磁化)が用いられるが、本発明においては画像形成装置内で実際に磁性トナーに作用する磁場における磁性トナーの磁化の強さが重要であるためである。画像形成装置に磁性トナーが適用される場合、磁性トナーに作用する磁場は、画像装置外への磁場の漏洩を大きくしないため或いは磁場発生源のコストを低く抑えるために、市販されている多くの画像形成装置において数十から百数十kA/mであり、画像形成装置内で実際に磁性トナーに作用する磁場の代表的な値として磁場79.6kA/m(1000エルステッド)を選択し、磁場79.6kA/mにおける磁化の強さを規定した。

#### 【0142】

このような磁性トナーを得る手段としては、トナー粒子に磁性酸化鉄粒子を含有させ、磁性酸化鉄粒子の添加量を調整すれば良い。トナーの磁場79.6kA/mにおける磁化の強さが10Am<sup>2</sup>/kg未満であると、上記の効果が得られず、トナー担持体上に磁力を作用させるとトナーの穂立ちが不安定となり、トナーへの帯電付与が均一に行えないことによるカブリ、画像濃度ムラ等の画像不良を生じ易くなる。磁性トナーの磁場79.6kA/mにおける磁化の強さが50Am<sup>2</sup>/kgよりも大きいと、トナーに磁力を作用させると磁気凝集によりトナーの流動性が著しく低下し、転写性が低下することで転写残トナーが増加したり、トナー粒子に含有させる磁性酸化鉄粒子量が多いために、定着性が低下する。

#### 【0143】

本発明においては、トナーを重合法、特に懸濁重合法により製造することが好ましい。この懸濁重合法においては、単量体、着色剤、ワックス、必要に応じて架橋剤、荷電制御剤、その他の添加剤を均一に溶解または分散せしめて単量体組成物とした後、この単量体組成物を分散安定剤を含有する水系媒体(例えば水相)中に適当な攪拌器を用いて分散し、同時に重合開始剤を用いて懸濁重合反応を行なわせ、所望の粒径を有するトナーを得るものである。この懸濁重合法で得られる重合トナーは、個々のトナー粒子形状がほぼ球形に揃っているため、円形度が0.970以上という本発明に必須な物性要件、さらにはモ

10

20

30

40

50

ード円形度が0.99以上というより好ましい物性を満たすトナーが得られやすく、さらにこういったトナーは帯電量の分布も比較的均一となるため高い転写性を有している。

#### 【0144】

次に本発明に関わる重合トナーの懸濁重合法による製造方法を説明する。重合トナーの製造法においては、前述した単量体を含む単量体組成物を重合することにより、直接的にトナー粒子が得られる。

#### 【0145】

本発明のトナーを重合により製造する際には、前記重合性単量体から構成される単量体組成物に樹脂を添加して重合しても良い。例えば、単量体では水溶性のため水性懸濁液中では溶解して乳化重合を起こすため使用できないアミノ基、カルボン酸基、水酸基、スルホン酸基、グリシジル基、ニトリル基等親水性官能基含有の単量体成分をトナー中に導入したい時には、これらとスチレン或いはエチレン等ビニル化合物とのランダム共重合体、ブロック共重合体、或いはグラフト共重合体等、共重合体の形にして、或いはポリエステル、ポリアミド等の重縮合体、ポリエーテル、ポリイミン等重付加重重合体の形で使用が可能となる。こうした極性官能基を含む高分子重合体をトナー中に共存させると、前述のワックス成分を相分離させ、より内包化が強力となり、耐オフセット性、耐ブロッキング性、低温定着性の良好なトナーを得ることができる。このような極性官能基を含む高分子重合体を使用する場合、その重量平均分子量は5,000以上が好ましく用いられる。分子量5,000未満、特に4,000以下では、本重合体が表面付近に集中し易いことから、現像性、耐ブロッキング性等に悪い影響が起こり易くなり好ましくない。また、極性重合体としては特にポリエステル系の樹脂が好ましい。

#### 【0146】

また、材料の分散性や定着性、或いは画像特性の改良等を目的として上記以外の樹脂を単量体組成物中に添加しても良く、用いられる樹脂としては、例えば、ポリスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体；スチレンープロピレン共重合体、スチレンービニルトルエン共重合体、スチレンービニルナフタリン共重合体、スチレンーアクリル酸メチル共重合体、スチレンーアクリル酸エチル共重合体、スチレンーアクリル酸ブチル共重合体、スチレンーアクリル酸オクチル共重合体、スチレンーアクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレンーメタクリル酸メチル共重合体、スチレンーメタクリル酸エチル共重合体、スチレンーメタクリル酸ブチル共重合体、スチレンーメタクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレンービニルメチルエーテル共重合体、スチレンービニルエチルエーテル共重合体、スチレンービニルメチルケトン共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーイソブレン共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、スチレンーマレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルブチラール、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂などが単独或いは混合して使用できる。

#### 【0147】

これら樹脂の添加量としては、単量体100質量部に対し1～20質量部が好ましい。1質量部未満では添加効果が小さく、一方20質量部以上添加すると重合トナーの種々の物性設計が難しくなる傾向がある。

#### 【0148】

さらに、単量体を重合して得られるトナーの分子量範囲とは異なる分子量の重合体を、単量体中に溶解して重合すれば、分子量分布の広い、耐オフセット性の高いトナーを得ることができる。

#### 【0149】

本発明のトナーを重合法により製造する場合は、架橋剤を添加しても良く、好ましい添加量としては、単量体100質量部に対して、0.001～5質量部である。



## 【0150】

ここで架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられ、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等のような芳香族ジビニル化合物；例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート等のような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホン等のジビニル化合物；及び3個以上のビニル基を有する化合物；が単独もしくは混合物として用いられる。

## 【0151】

また、本発明においては、本発明にかかるトナーの有機揮発成分量の限定 ( $Y/X \geq 1.5$ 、 $X \leq 200 \text{ ppm}$ 、 $Y = 10 \sim 400 \text{ ppm}$ ) を満たすために、十分に精製された架橋剤を用いることが好ましく、例えばジビニルベンゼンを架橋剤として用いる場合、有機揮発成分となり得るジエチルベンゼンを数%含有する通常市販されているものを使用するよりも、十分に精製を行なったジビニルベンゼンを用いる方が好ましい。

## 【0152】

本発明のトナーを懸濁重合法により製造する場合は、上述の重合性単量体中に着色剤、ワックス、必要に応じて可塑剤、荷電制御剤、架橋剤、その他の添加剤を適宜加えて、ホモジナイザー、ボールミル、コロイドミル、超音波分散機等の分散機に依って均一に溶解または分散せしめた単量体組成物を、分散安定剤を含有する水系媒体中に懸濁する。このとき、高速攪拌機もしくは超音波分散機のような高速分散機を使用して一気に所望のトナー粒子のサイズとするほうが、得られるトナー粒子の粒径がシャープになる。

## 【0153】

トナーを重合法により製造する場合は、重合開始剤を使用することが好ましいが、重合開始剤添加の時期としては、重合性単量体中に他の添加剤を添加すると同時に加えても良いし、水系媒体中に懸濁する直前に混合しても良い。また、造粒直後、重合反応を開始する前に重合性単量体或いは溶媒に溶解した重合開始剤を加えることもできる。造粒後は、通常の攪拌機を用いて、粒子状態が維持され且つ粒子の浮遊・沈降が防止される程度の攪拌を行なえば良い。

## 【0154】

重合開始剤としては、過酸化物系重合開始剤、アゾ系重合開始剤等様々なものを使用できるが、特にトナーの加熱温度が100℃でのトナー質量を基準としたトルエン換算の有機揮発成分量 (X) の少ないトナーを得るためには過酸化物系重合開始剤が好適である。使用できる過酸化物系重合開始剤としては、有機系としては、パーオキシエステル、パーオキシジカーボネート、ジアルキルパーオキサイド、パーオキシケタール、ケトンパーオキサイド、ハイドロパーオキサイド、ジアシルパーオキサイドが挙げられ、無機系としては、過硫酸塩、過酸化水素などが挙げられ、具体的には、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシアセテート、t-ヘキシルパーオキシラウレート、t-ヘキシルパーオキシピバレート、t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルパーオキシイソブチレート、t-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ビス(ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、2,5-ジメチル-2,5-ビス(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、t-ヘキシルパーオキシベンゾエート、2,5-ジメチル-2,5-

10

20

30

40

50

ビス（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシ-*m*-トルオイルベンゾエート、ビス（*t*-ブチルパーオキシ）イソフタレート、*t*-ブチルパーオキシマレイックアシッド、*t*-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス（*m*-トルオイルパーオキシ）ヘキサンなどのパーオキシエステル；ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、イソブチルパーオキサイドなどのジアシルパーオキサイド；ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス（4-*t*-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネートなどのパーオキシジカーボネート；1, 1-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキサン、1, 1-ジ-*t*-ヘキシルパーオキシシクロヘキサン、1, 1-ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 2-ジ-*t*-ブチルパーオキシブタンなどのパーオキシケタール；ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、*t*-ブチルクミルパーオキサイドなどのジアルキルパーオキサイド；その他として*t*-ブチルパーオキシアリルモノカーボネート等が挙げられる。また、使用できるアゾ系重合開始剤としては、2, 2'-アゾビス-（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス（シクロヘキサン-1-カルボニトリル）、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル等が例示される。

10

## 【0155】

尚、必要に応じてこれら重合開始剤を2種以上用いることもできる。

## 【0156】

本発明で使用する重合開始剤は、単量体100質量部に対し0.5～20質量部の添加量で重合反応を行なうと、分子量1万～10万の間に極大を有する重合体を得、トナーに望ましい強度と適当な溶融特性を与えることができる。

20

## 【0157】

また、本発明のトナーを重合法により製造する場合において使用される分散安定剤としては、公知の界面活性剤や有機・無機分散剤が使用でき、中でも無機分散剤を用いると、画像欠陥の原因となり得る超微粒子の生成が抑制され、反応温度を変化させても分散安定性が良好であり、洗浄も容易でトナーに悪影響を与え難いので、好ましく使用できる。こうした無機分散剤の例としては、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛等のリン酸多価金属塩、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム等の無機塩、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、シリカ、ペントナイト、アルミナ等の無機酸化物が挙げられる。

30

## 【0158】

これらの無機分散剤は、重合性単量体100質量部に対して、0.2～20質量部を単独で使用する事が望ましい。また、これらの無機分散剤と併用して0.0001～0.1質量部の界面活性剤を用いてもよい。

## 【0159】

界面活性剤としては、例えば、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム等が挙げられる。

40

## 【0160】

上記無機分散剤を用いる場合には、市販のものをそのまま使用しても良いが、水系媒体中にて該無機分散剤の微粒子を生成させ、これを分散安定剤として用いることもできる。例えば、リン酸カルシウムの場合、高速攪拌下、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液とを混合して、水不溶性のリン酸カルシウム微粒子を生成させることができ、これを用いることにより、体積平均粒径が3～10 $\mu$ mの範囲で、粒度分布がシャープなトナー粒子が得られ易い。この時、同時に水溶性の塩化ナトリウム塩が副生するが、水系媒体中に水溶性塩が存在すると、重合性単量体の水への溶解が抑制されて、乳化重合によるサ

50

ブミクロンサイズの超微粒子が発生し難くなるので、より好都合である。

【0161】

また、分散安定剤を用いた場合には、トナー製造後にこの分散剤を除去することが望ましく、分散剤がトナー表面に残存していると帯電性、特に環境安定性に大きな問題が生じる場合が多いので、できる限り除去を行うことが好ましい。

【0162】

例えば、リン酸三カルシウムを分散剤として用いた場合には、該分散剤が酸性で水に溶解する性質を利用して、重合が終了した懸濁液に酸を添加することによりリン酸三カルシウムを溶解し、その後ろ過、水洗を繰り返すことにより、リン酸三カルシウムをほぼ完全に除去することが可能である。リン酸三カルシウムを溶解する際には、トナー粒子の懸濁している水系媒体のpHを4未満、より好ましくは2未満とすることで短時間にリン酸三カルシウムの除去が可能である。尚、この際に使用できる酸としては、塩酸、硝酸、硫酸などが挙げられる。

【0163】

前記重合工程においては、重合温度は40℃以上、一般には50～120℃の温度に設定して重合を行なう。この温度範囲で重合を行なうと、内部に封じられるべきワックス類が、相分離により析出して内包化がより完全となることから好ましい。

【0164】

重合トナー粒子は重合終了後、公知の方法によってろ過、洗浄、乾燥を行い、無機微粉体を混合し表面に付着させることで、トナーを得ることができる。

【0165】

また、製造工程に分級工程を入れ、粗粉や微粉をカットすることも、本発明の望ましい形態の一つである。

【0166】

本発明のトナーを重合法により製造する場合においては、重合反応が実質的に終了した後、必要に応じて、蒸留を行なって水とともにトナー粒子中に含有されている残留モノマー等の有機揮発成分の除去を行なうことにより、トナーの有機揮発分量を調整することもできる。また、得られたトナー粒子を（界面活性剤を含有してもよい）水や有機溶媒により洗浄することで、有機揮発成分の除去を行うこともできる。尚、有機溶媒を用いてトナー粒子の洗浄を行なう場合には、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノールなどのトナー粒子を溶解せず、沸点も比較的低い溶媒を用いることが好ましく、水と任意の割合で混和する溶媒がさらに好ましい。さらに、トナー粒子に無機微粉体を外部添加した後、トナーを洗浄することも可能である。

【0167】

〔本発明の画像形成方法〕

次に、本発明の画像形成方法について説明する。本発明の画像形成方法は、前記した本発明のトナーを用いたことに特徴を有し、帯電工程、静電潜像形成工程、現像工程、転写工程とを少なくとも有するものである。以下、本発明のトナーとして、トナーに磁性酸化鉄粒子を含有させた磁性トナーを用いた場合を例に挙げて具体的に説明する。

【0168】

図1において、像担持体としての感光ドラム1の周囲に、接触帯電部材である帯電ローラ5、現像手段である現像器11、転写手段である転写ローラ3、クリーナ4、給紙ローラ8等が設けられている。そして感光ドラム1は、帯電ローラ5によって-700Vに帯電される。〔印加電圧は交流電圧-2.0kVpp（Vpp：ピーク間電位）、直流電圧-700Vdc〕そして、レーザ発生装置6によりレーザ光7を感光ドラム1に照射することによって露光される。感光ドラム1上の静電潜像は現像器11によって一成分磁性トナーで現像され、転写材を介して感光ドラム1に当接された転写ローラ3により転写材P上へ転写される。トナー像をのせた転写材Pは、搬送ベルト9等により定着装置10へ運ばれ転写材P上に定着される。

【0169】

また、一部感光ドラム 1 上に残されたトナーはクリーニング手段であるクリーナ 4 によりクリーニングされる。現像器 11 は、図 2 に示すように感光ドラム 1 に近接して、アルミニウム、ステンレス等非磁性金属で作られた円筒状のトナー担持体 2（以下、「現像スリーブ」ともいう）が配設され、感光ドラム 1 と現像スリーブ 2 との間隙は、図示されないスリーブ／感光体間隙保持部材等により約  $300\mu\text{m}$  に維持されている。この間隙は、必要により替えることは可能である。現像スリーブ 2 内にはマグネットローラ 14 が、現像スリーブ 2 と同心的に固定、配設されている。但し、現像スリーブ 2 は回転可能である。マグネットローラ 14 には図示の如く複数の磁極が具備されており、S1 は現像、N1 はトナーコート量規制、S2 はトナーの取り込み／搬送、N2 はトナーの吹き出し防止に影響している。

10

## 【0170】

トナーは現像スリーブ 2 に塗布され、付着して搬送される。搬送されるトナー量を規制するトナー層厚規制部材として、弾性ブレード 13 が配設され、弾性ブレード 13 の現像スリーブ 2 に対する当接圧により現像領域に搬送されるトナー量が制御される。現像領域では、感光ドラム 1 と現像スリーブ 2 との間に直流電圧及び交流電圧の現像バイアスが印加され、現像スリーブ 2 上のトナーは静電潜像に応じて感光ドラム 1 上に飛翔し可視像となる。

## 【0171】

本発明のトナーを使用した現像方法の一例として、トナー担持体と静電荷像担持体とが非接触である系について説明する。

20

## 【0172】

非接触の現像方法においては、トナー担持体上にトナー担持体－感光体（静電荷像担持体）の最近接距離（S－D間）よりも薄い厚さで、磁性トナーが塗布され、交番電界を印加して現像を行う。即ち、トナー担持体上の磁性トナーを規制する層厚規制部材によって、感光体とトナー担持体の最近接間隙よりも、トナー担持体上のトナー層厚が小さくなるように設定される。この際に、トナー担持体上の磁性トナーを規制する層厚規制部材が弾性部材であり、トナーを介してトナー担持体に当接されていることが磁性トナーを均一帯電させる観点から特に好ましい。

## 【0173】

また、トナー担持体は感光体に対して  $100\sim 1000\mu\text{m}$  の離間距離を有して対向して設置されることが好ましく、 $120\sim 500\mu\text{m}$  の離間距離を有して対向して設置されることがさらに好ましい。トナー担持体の感光体に対する離間距離が  $100\mu\text{m}$  よりも小さいと、離間距離の振れに対するトナーの現像特性の変化が大きくなるため、安定した画像特性を満足する画像形成装置を量産することが困難となる。トナー担持体の感光体に対する離間距離が  $1000\mu\text{m}$  よりも大きいと、感光体上の潜像に対するトナーの追従性が低下するために、解像性の低下、画像濃度の低下等の画質低下を招いてしまう傾向がある。

30

## 【0174】

本発明においては、トナー担持体上に  $5\sim 50\text{g}/\text{m}^2$  のトナー層を形成するよう積層させることが好ましい。トナー担持体上のトナー量が  $5\text{g}/\text{m}^2$  よりも小さいと、十分な画像濃度が得られにくく、トナーの帯電が過剰になることによるトナー層のムラを生じる。トナー担持体上のトナー量が  $50\text{g}/\text{m}^2$  よりも多くなると、トナー飛散を生じ易くなる。

40

## 【0175】

また、本発明に使用されるトナー担持体の表面粗度  $R_a$ （JIS 中心線平均粗さ）は、 $0.2\sim 3.5\mu\text{m}$  の範囲にあることが好ましい。 $R_a$  が  $0.2\mu\text{m}$  未満ではトナー担持体上の帯電量が高くなり、現像性が不十分となりやすい。また、 $R_a$  が  $3.5\mu\text{m}$  を超えると、トナー担持体上のトナーの積層にむらが生じ、画像上で濃度のむらとなりやすい。表面粗度  $R_a$  は、 $0.5\sim 3.0\mu\text{m}$  の範囲にあることがさらに好ましい。

## 【0176】

本発明において、トナー担持体の表面粗度  $R_a$  は、JIS 表面粗さ（JIS B 060

50

1) に基づき、表面粗さ測定器「サーフコーダ S E - 3 0 H」(株式会社小坂研究所社製)を用いて測定される中心線平均粗さに相当する。具体的には、粗さ曲線からその中心線の方向に測定長さ  $a$  として 2.5 mm の部分を抜き取り、この抜き取り部分の中心線を X 軸、縦倍率の方向を Y 軸、粗さ曲線を  $y = f(x)$  で表したとき、下記式 (V) によって求められる値をマイクロメートル ( $\mu m$ ) で表したものである。

【0177】

【数3】

$$R_a = \frac{1}{a} \int_0^a |f(x)| dx \quad (V)$$

10

【0178】

上記範囲の表面粗度 ( $R_a$ ) を有するトナー担持体としては、アルミニウム、ステンレススチール等の金属または合金で形成される導電性円筒が好ましく使用される。十分な機械的強度及び導電性を有する樹脂組成物で導電性円筒が形成されていても良く、導電性のゴムローラを用いても良い。また、上記のような円筒状に限らず、回転駆動する無端ベルトの形態をしても良い。また、これらに被覆層として樹脂層が用いられていても良い。

【0179】

本発明におけるトナー担持体の表面粗度 ( $R_a$ ) を上記範囲にするには、例えば、トナー担持体の表層の研磨状態を変えることにより可能となる。即ち、トナー担持体表面の研磨を粗く行えば、その表面粗さを大きくすることができ、表面の研磨を細かく行えば、その表面粗さを小さくすることができる。

20

【0180】

また、樹脂層が用いられる場合、該樹脂層に後述する導電性微粒子等を添加し、その粒径や添加量によっても表面粗さを調整できる。

【0181】

さらに、本発明に係わる磁性トナーは高い帯電能力を有するために、現像に際してはトナーの総帯電量をコントロールすることが好ましい。

【0182】

また、本発明に係わるトナー担持体の表面は導電性微粒子及び／または滑剤を分散した樹脂層で被覆されていることが好ましい。

30

【0183】

トナー担持体表面を被覆する樹脂層に含有される導電性微粒子としては、カーボンブラック、グラファイト、導電性酸化亜鉛等の導電性金属酸化物及び金属複酸化物を単独でもしくは2種類以上組み合わせる用いるのが好ましい。この導電性微粒子及び／または滑剤が分散される樹脂としては、フェノール系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂の如き公知の樹脂が用いられる。特に熱硬化性樹脂または光硬化性の樹脂が好ましい。

【0184】

また、非接触の現像方法においては、現像工程でトナーを担持して現像領域に搬送するトナー担持体の移動速度を、感光体の移動速度に対して速度差を持たせることが好ましい。このような速度差を設けることにより、トナー担持体側から感光体側へトナー粒子を十分に供給することができ、良好な画像を得ることができるためである。

40

【0185】

また本発明においては、トナーを担持するトナー担持体表面は、像担持体表面の移動方向と同方向に移動していてもよいし、逆方向に移動していてもよい。その移動方向が同方向である場合、像担持体の移動速度に対して、比で70%以上であることが望ましい。70%未満であると、画像品質が悪いことがある。移動速度比が高まれば高まるほど、現像領域に供給されるトナーの量は多く、潜像に対しトナーの脱着頻度が多くなり、不要な部分は掻き落とされ必要な部分には付与されるという繰り返しにより、潜像に忠実な画像が得

50

られる。具体的には、トナー担持体表面の移動速度が像担持体表面の移動速度に対し、0.7～7.0倍の速度であることが好ましい。

#### 【0186】

現像領域においては、該磁性トナーを静電潜像に転移させて現像するために交流電界が印加されているが、この際の交流電界は、少なくともピーク間の電界強度が $3 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7$  V/mであり、周波数100～5000 Hzであることが好ましい。また、さらに直流バイアスを重畳することも好ましい形態である。

#### 【0187】

次に帯電工程について説明する。

#### 【0188】

本発明においては、コロナ放電を用いた帯電装置を使用する帯電工程の如き非接触の帯電工程でも構わないが、帯電部材を感光体に当接させる接触帯電法が好ましい帯電法である。この場合、接触帯電部材としては、帯電ローラを用いることが好ましい。

#### 【0189】

図1に示すような帯電ローラを用いたときの好ましいプロセス条件としては、ローラ部材の当接圧が4.9～490 N/m (5～500 g/cm)で、直流電圧または直流電圧に交流電圧を重畳したものが用いられる。直流電圧に交流電圧を重畳したものをを用いる場合は、交流電圧=0.5～5 kV<sub>pp</sub>、交流周波数=50～5 kHz、直流電圧=±0.2～±5 kVが好ましい。

#### 【0190】

この他の帯電手段としては、帯電ブレードを用いる方法や、導電性ブラシを用いる方法がある。これらの接触帯電手段を使用する場合にも、高電圧が不要になったり、オゾンの発生が低減するといった効果がある。

#### 【0191】

接触帯電部材としての帯電ローラ及び帯電ブレードの材質としては、導電性ゴムが好ましく、その表面に離型性被膜を設けてもよい。離型性被膜としては、ナイロン系樹脂、PVdF (ポリフッ化ビニリデン)、PVdC (ポリ塩化ビニリデン)、フッ素アクリル樹脂が適用可能である。

#### 【0192】

さらに、当接部を形成する帯電部材の表面の移動速度と像担持体の表面の移動速度には、相対速度差を設けることで、接触帯電部材と像担持体の当接部においてより高い接触性を得ることがでる。

#### 【0193】

接触帯電部材と像担持体は、当接部において互いに逆方向に移動させることが好ましい。例えば、接触帯電部材を回転駆動し、さらに、その回転方向は、当接部において像担持体表面の移動方向とは逆方向に回転するように構成することが望ましい。

#### 【0194】

帯電部材を像担持体表面の移動方向と同じ方向に移動させて速度差を持たせることも可能であるが、接触帯電性は像担持体の周速と帯電部材の周速の比に依存するため、逆方向と同じ周速比を得るには順方向では帯電部材の回転数が逆方向の時に比べて大きくなるので、帯電部材を逆方向に移動させる方が回転数の点で有利である。ここで記述した周速比は、下式(VI)で表せる。

#### 【0195】

周速比(%) = (帯電部材周速 / 像担持体周速) × 100 (VI)

#### 【0196】

接触帯電部材に対する印加帯電バイアスは直流電圧のみでも良好な帯電性を得ることが可能であるが、図1に示す上記装置のように直流電圧に交流電圧(交番電圧)を重畳してもよい。

#### 【0197】

このときの交流電圧は、 $2 \times V_{th}$  ( $V_{th}$ : 直流電圧印加における放電開始電圧) (V

10

20

30

40

50

）未満のピーク電圧を有するものであるのが好ましい。

【0198】

直流電圧に印加される交流電圧のピーク電圧が、 $2 \times V_{th}$  未満でないと、像担持体上の電位が不安定になることがあり好ましくない。直流電圧に交流電圧を重畳されたバイアスを印加する際の交流電圧として、より好ましくは  $V_{th}$  未満のピーク電圧を有するものである。それにより、実質的な放電現象を伴うことなく、像担持体を帯電させることができる。

【0199】

次に転写工程について説明する。

【0200】

本発明においては、コロナ放電を用いた転写装置を使用する転写工程の如き非接触の転写工程でも構わないが、好ましくは転写部材が転写材を介して感光体に当接しており、該転写部材により転写を行う接触転写方法である。

【0201】

転写部材の当接圧力としては線圧  $2.9 \text{ N/m}$  ( $3 \text{ g/cm}$ ) 以上であることが好ましく、より好ましくは  $19.6 \text{ N/m}$  ( $20 \text{ g/cm}$ ) 以上である。当接圧力としての線圧が  $2.9 \text{ N/m}$  未満であると、転写材の搬送ずれや転写不良の発生が起こりやすくなるため好ましくない。

【0202】

また、接触転写工程における転写部材としては、転写ローラ或いは転写ベルトを有する装置が使用される。転写ローラの一例として、少なくとも芯金と導電性弾性層からなり、導電性弾性層はカーボン等の導電材を分散させたウレタンやEPDM（エチレン・プロピレン・ジエンターポリマー）等の、体積抵抗  $10^6 \sim 10^{10} \Omega \text{ cm}$  程度の弾性体で作られており、転写バイアス電源により転写バイアスが印加されている。

【0203】

次に、本発明において用いられる感光体について以下に説明する。

【0204】

感光体としては、 $a\text{-Se}$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{ZnO}_2$ 、OPC（有機感光体）、 $a\text{-Si}$  の如き光導電絶縁物質層を持つ感光ドラムもしくは感光ベルトが好適に使用される。

【0205】

特に、本発明においては感光体表面が高分子結着剤を主体として構成されている感光体を用いることが好ましい。例えば、セレン、アモルファスシリコンなどの無機感光体の上に樹脂を主体とした保護膜（保護層）を設ける場合、または機能分離型の有機感光体の電荷輸送層として電荷輸送材と樹脂からなる表面層を設ける場合、またその表面層の上に樹脂を主体とした保護層を設ける場合等がある。これらの表面層（または保護層）は離型性を有していることが好ましく、実際に離型性を付与する手段としては、

▲1▼膜を構成する樹脂自体に表面エネルギーの低いものを用いる、

▲2▼撥水、親油性を付与するような添加剤を加える、

▲3▼高い離型性を有する材料を粉体状にして分散させる、等の手段などが挙げられる。

▲1▼の例としては、樹脂の構成単位の構造中にフッ素含有基、シリコン含有基等の官能基を導入することが挙げられる。▲2▼の撥水、親油性を付与するような添加剤としては、例えば、界面活性剤が挙げられる。▲3▼の高い離型性を有する材料としては、フッ素原子を含む化合物、即ちポリ4フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ化カーボンが挙げられる。

【0206】

これらの手段によって、感光体表面の水に対する接触角を  $85^\circ$  以上とすることができ、トナーの転写性及び感光体の耐久性を一層向上させることができる。感光体表面の水に対する接触角は、 $90^\circ$  以上であることが好ましい。本発明においては、上記▲1▼～▲3▼の手段の中では、▲1▼のように含フッ素樹脂等の離型性粉体の最表面層へ分散させることが好適であり、離型性粉体としてはポリ4フッ化エチレンを使用するのが特に好まし

10

20

30

40

50

い。

【0207】

これらの離型性粉体を表面に含有させるためには、バインダー樹脂中に離型性粉体を分散させた層を感光体最表面に設けるか、または、感光体自体が樹脂を主体として構成されている有機感光体であれば、新たに表面層を設けなくても、最上層に離型性粉体を分散させればよい。離型性粉体の添加量は、表面層総量に対して、1～60質量%が好ましく、2～50質量%がさらに好ましい。離型性粉体の添加量が1質量%より少ないとトナーの転写性及び感光体の耐久性改善の効果が不十分であり、60質量%を超えると保護膜の強度が低下したり、感光体への入射光量が著しく低下したりするため好ましくない。

【0208】

接触角の測定は、滴下式の接触角計（例えば、協和界面科学（株）の接触角計CA-X型）を用いて水の自由表面が感光体に接する場所で、液面と感光体表面のなす角（液の内部にある角）で定義する。尚、上記測定は室温（約21～25℃）で行われるものとする。

【0209】

本発明においては、帯電手段が帯電部材を感光体に当接させる接触帯電法が好ましい帯電方法であり、帯電手段が感光体に接することのないコロナ放電等による方法にくらべて感光体表面に対する負荷が大きいので、感光体の表面に保護層（保護膜）を設けることが耐久性に関する改善効果が顕著であり、好ましい適用形態の一つである。

【0210】

また、本発明においては、接触帯電方法、接触転写方法を適用することが好ましいため、直径が50mm以下の径が小さい感光体が特に有効に用いられる。即ち、画像形成において使用する感光体の径が小さい場合には、同一の線圧に対する曲率が大きく、当接部における圧力の集中が起こりやすいためである。ベルト感光体でも同一の現象があると考えられるが、本発明は転写部での曲率半径が25mm以下の画像形成装置に対しても有効である。

【0211】

本発明に用いられる感光体の好ましい様態の一つを以下に説明する。具体的には、導電性基体上に電荷発生層、次いで電荷輸送層の順で積層されている構造の積層型感光層は好ましい例の一つである。

【0212】

導電性基体としては、アルミニウム・ステンレスの如き金属、アルミニウム合金、酸化インジウム-酸化錫合金による被膜層を有するプラスチック、導電性粒子を含浸させた紙、プラスチック、導電性ポリマーを有するプラスチックの円筒状シリンダー及びフィルムが用いられる。

【0213】

これら導電性基体上には、感光層の接着性の向上、塗工性の改良、基体の保護、基体上の欠陥の被覆、基体からの電荷注入性の改良、感光層の電氣的破壊に対する保護等を目的として下引き層を設けても良い。

【0214】

下引き層は、ポリビニルアルコール、ポリ-N-ビニルイミダゾール、ポリエチレンオキシド、エチルセルロース、メチルセルロース、ニトロセルロース、エチレン-アクリル酸コポリマー、ポリビニルブチラール、フェノール樹脂、カゼイン、ポリアミド、共重合ナイロン、ニカワ、ゼラチン、ポリウレタン、酸化アルミニウム等の材料によって形成される。下引き層の膜厚は通常、0.1～10μmであり、好ましくは0.1～3μm程度である。

【0215】

電荷発生層は、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、インジゴ系顔料、ペリレン系顔料、多環キノン系顔料、スクワリリウム色素、ピリリウム塩類、チオピリリウム塩類、トリフェニルメタン系色素、セレン、非晶質シリコン等の無機物質の様な電荷発生物質を適当な結着樹脂に分散し塗工するか、または蒸着により形成される。結着樹脂としては、例えば

10

20

30

40

50



、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、フェノール樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、酢酸ビニル樹脂が挙げられ、このような広範囲な樹脂から任意に結着樹脂を選択できる。電荷発生層中に含有される結着樹脂の量は、電荷発生層全体に対して80質量%以下が好ましく、0～60質量%がさらに好ましい。また、電荷発生層の膜厚は5 $\mu$ m以下が好ましく、特には0.05～2 $\mu$ mが好ましい。

#### 【0216】

電荷輸送層は、電界の存在下で電荷発生層から電荷キャリアを受け取り、これを輸送する機能を有している。電荷輸送層は電荷輸送物質を必要に応じて結着樹脂と共に溶剤中に溶解させ、塗工することによって形成される。電荷発生層の膜厚は一般的には5～40 $\mu$ mである。電荷輸送物質としては、主鎖または側鎖にビフェニレン、アントラセン、ピレン、フェナントレン等の構造を有する多環芳香族化合物、インドール、カルバゾール、オキサジアゾール、ピラゾリン等の含窒素環式化合物、ヒドラゾン化合物、スチリル化合物、セレン、セレンーテルル、非晶質シリコン、硫化カドミウムが挙げられる。

#### 【0217】

また、これら電荷輸送物質を分散させる結着樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリメタクリル酸エステル、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂等の樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン等の有機光導電性ポリマーが挙げられる。

#### 【0218】

さらに、表面層として、さらに別途保護層を設けてもよい。保護層の樹脂としては、ポリエステル、ポリカーボネート、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、またはこれらの樹脂の硬化剤を単独または2種以上組み合わせて用いることができる。

#### 【0219】

本発明においては、像担持体の帯電面に静電潜像を形成する潜像形成手段が、像露光手段であることが好ましい。静電潜像形成のための画像露光手段としては、デジタル的な潜像を形成するレーザー走査露光手段に限定されるものではなく、通常のアナログ的な画像露光やLEDなどの他の発光素子でも構わないし、蛍光灯等の発光素子と液晶シャッター等の組み合わせによるものなど、画像情報に対応した静電潜像を形成できるものであるなら構わない。

#### 【0220】

また、像担持体は静電記録誘電体等であっても良い。この場合は、該誘電体面を所定の極性・電位に一樣に一次帯電した後、除電針ヘッド、電子銃等の除電手段で選択的に除電して目的の静電潜像を書き込み形成する。

#### 【0221】

##### 【実施例】

以下、本発明を製造例及び実施例により具体的に説明するが、これは本発明を何ら限定するものではない。

#### 【0222】

##### 〔磁性酸化鉄粒子の製造〕

以下のようにして、表面処理磁性酸化鉄粒子1、2及び磁性酸化鉄粒子1を得た。

#### 【0223】

##### <表面処理磁性酸化鉄粒子1の製造>

硫酸第一鉄水溶液中に、鉄元素に対して1.0～1.1当量の苛性ソーダ溶液、鉄元素に対しリン元素換算で1.0重量%のヘキサメタリン酸ソーダ、鉄元素に対しケイ素元素換算で1.0重量%のケイ酸ソーダを混合し、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製した。水溶液のpHを13前後に維持しながら空気を吹き込み、80～90℃で酸化反応を行い、酸化反応後に生成した磁性酸化鉄粒子を洗浄、ろ過して一旦取り出した。この時、含水サンプルを少量採取し、含水量を計っておいた。次に、この含水サンプルを乾燥せずに別の水系媒体中に再分散させた後、再分散液のpHを約6に調整し、十分攪拌しながらシランカ

10

20

30

40

50

カップリング剤〔 $n-C_{10}H_{21}Si(OCH_3)_3$ 〕を磁性酸化鉄粒子に対し5.0質量部（磁性粒子の量は含水サンプルから含水量を引いた値として計算した）添加し、カップリング処理を行った。そして、生成した疎水性磁性粒子を水洗浄、ろ過、40℃で熱風乾燥し、次いで若干凝集している粒子を解砕処理した。その後、この表面処理磁性酸化鉄粒子をアセトン中に攪拌しながら投入して一昼夜攪拌し、ろ過を行なった。さらに、この表面処理磁性酸化鉄粒子を窒素気流下で熱水中に攪拌しながら投入して3時間保持し、ろ過及び熱水で10回洗浄を繰り返した後、50℃で3日間熱風乾燥し、さらに50℃で一昼夜真空乾燥して、表面処理磁性酸化鉄粒子1を得た。

【0224】

<表面処理磁性酸化鉄粒子2の製造>

表面処理磁性酸化鉄粒子1の製造と同様に解砕処理を行ない、それ以降の洗浄工程を省略して表面処理磁性酸化鉄粒子2を得た。

【0225】

<磁性酸化鉄粒子1の製造>

表面処理磁性酸化鉄粒子1の製造と同様に酸化反応を進め、酸化反応後に生成した磁性酸化鉄粒子を洗浄、ろ過後、表面処理を行わずに、乾燥し、凝集している粒子を解砕処理し磁性酸化鉄粒子1を得た。

【0226】

〔磁性トナーの製造〕

<磁性トナーAの製造>

イオン交換水292質量部に、1.0Mの $Na_3PO_4$ 水溶液46質量部を投入し、80℃に加温した後、1.0Mの $CaCl_2$ 水溶液67質量部を徐々に添加して $Ca_3(PO_4)_2$ を含む水系媒体を得た。

スチレン

82質量部

2-エチルヘキシルアクリレート

18質量部

飽和ポリエステル樹脂

15質量部

不飽和ポリエステル樹脂

2質量部

スチレン/n-ブチルアクリレート/アクリルアミド-2-メチルプロパンスル

ホン酸共重合体

5質量部

表面処理磁性酸化鉄粒子1

90質量部

【0227】

上記処方をアトライター（三井三池化工機（株））を用いて均一に分散混合して単量体組成物を得た。この単量体組成物を80℃に加温し、そこに示差熱分析における吸熱ピーク温度が80℃のエステルワックス15質量部を添加混合し、これに重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド8質量部を溶解した。

【0228】

前記水系媒体中に上記単量体組成物を投入し、80℃、 $N_2$ 雰囲気下においてTK式ホモミキサー（特殊機化工業（株））にて10,000rpmで10分間攪拌し、造粒した。その後パドル攪拌翼で攪拌しつつ、80℃で4時間反応させ、無水炭酸ナトリウム4質量部を系内に添加した。その後、系内を-50KPaに減圧して4時間蒸留を行なった（蒸留終了後の懸濁液のpHは10.5であった）。

【0229】

蒸留終了後、懸濁液を冷却し、アルカリ性の懸濁液のろ過を行った。次いでトナー粒子の水洗を3回繰り返し、含水磁性トナー粒子を得た。その後、このトナー粒子を攪拌下でメタノール1000質量部に投入して加熱し、3時間還流した。懸濁液を冷却後、ろ過を行ない、該トナー粒子の水洗を3回行ない、さらにこのトナー粒子を80℃の水1000質

10

20

30

40

50

量部の中に攪拌しながら投入し、系内を $-50\text{ KPa}$ に減圧して5時間蒸留を行なった。

【0230】

冷却後、懸濁液のろ過を行ない、上記含水磁性トナー粒子の水洗を5回行なった。その後、室温下1000質量部の希塩酸( $\text{pH}1.0$ )の中に攪拌しながら該トナー粒子を投入し、3時間攪拌を継続した。さらに、この懸濁液をろ過し、該トナー粒子の水洗を5回行なった。その後、この含水磁性トナー粒子を $50^\circ\text{C}$ で5日間熱風乾燥して体積平均粒径 $7.2\text{ }\mu\text{m}$ の磁性トナー粒子Aを得た。

【0231】

この磁性トナー粒子Aの100質量部と、ヘキサメチルジシラザンで表面を処理した後シリコーンオイルで処理した個数平均粒径 $7\text{ nm}$ 、 $\text{BET } 250\text{ m}^2/\text{g}$ の疎水性シリカ微粉体3質量部とをヘンシェルミキサー(三井三池化工機(株))で混合した後、 $50^\circ\text{C}$ で3日間真空乾燥を行ない、磁性トナーAを得た。磁性トナーAの物性を表1に示す。

10

【0232】

<磁性トナーBの製造>

磁性トナー粒子と外添剤をヘンシェルミキサーで混合した後、真空乾燥を行なわない以外は磁性トナーAの製造と同様にして磁性トナーBを調製した。磁性トナーBの物性を表1に示す。

【0233】

<磁性トナーCの製造>

メタノールを還流せず、 $30^\circ\text{C}$ に加熱する以外は磁性トナーBの製造と同様にして磁性トナーCを調製した。磁性トナーCの物性を表1に示す。

20

【0234】

<磁性トナーDの製造>

蒸留時の減圧度を $-50\text{ KPa}$ から $-40\text{ KPa}$ に変えた以外は磁性トナーCの製造と同様にして磁性トナーDを調製した。磁性トナーDの物性を表1に示す。

【0235】

<磁性トナーEの製造>

表面処理磁性酸化鉄粒子1に代えて表面処理磁性酸化鉄粒子2を用いる以外は磁性トナーDの製造と同様にして磁性トナーEを調製した。磁性トナーEの物性を表1に示す。

30

【0236】

<磁性トナーFの製造>

エステルワックスの使用量を0.4質量部とする以外は、磁性トナーDの製造と同様にして、磁性トナーFを得た。磁性トナーFの物性を表1に示す。

【0237】

<磁性トナーGの製造>

エステルワックスの使用量を51質量部とする以外は、磁性トナーDの製造と同様にして、磁性トナーGを得た。磁性トナーGの物性を表1に示す。

【0238】

<磁性トナーHの製造>

エステルワックスに代えて、示差熱分析における吸熱ピーク温度が $110^\circ\text{C}$ の低分子量ポリエチレンワックスを15質量部用いる以外は、磁性トナーDの製造と同様にして、磁性トナーHを得た。磁性トナーHの物性を表1に示す。

40

【0239】

<磁性トナーIの製造>

表面処理磁性酸化鉄粒子1の使用量を50質量部とする以外は、磁性トナーDの製造と同様にして、磁性トナーIを得た。磁性トナーIの物性を表1に示す。

【0240】

<磁性トナーJの製造>

表面処理磁性酸化鉄粒子1の使用量を150質量部とする以外は、磁性トナーDの製造と同様にして、磁性トナーJを得た。磁性トナーJの物性を表1に示す。

50

## 【0241】

## &lt;磁性トナーKの製造&gt;

ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物369.5g、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物146.4g、テレフタル酸126.0g、ドデセニルコハク酸40.2g、無水トリメリット酸77.7gをガラス製2リットルの4つ口フラスコに入れ、温度計、ステンレス製攪拌棒、コンデンサー、及び窒素導入管を取り付け、マントルヒーター中で、窒素気流下にて220℃にて反応せしめた。重合度は、ASTM E28-67に準拠した軟化点より追跡を行い、軟化点が110℃に達したとき、反応を終了した。その後このポリエステルを再沈殿により精製し、50℃で3日間真空乾燥した。

## 【0242】

次に、スチレン65質量部、2-エチルヘキシルアクリレート35質量部、ジビニルベンゼン（純度99%以上）0.25質量部、吸熱ピーク80℃のエステルワックス15質量部、表面処理磁性酸化鉄粒子1を108質量部に、上記にて合成したポリエステル樹脂を10質量部、負荷電性制御剤（モノアゾ染料系のCr化合物）2質量部、ベンゾイルパーオキサイド5質量部を添加し、アトライターに投入し、10℃にて5時間分散し、重合性組成物を得た。

## 【0243】

次いで、2リットルのガラス製セパラブルフラスコに予め調製したリン酸三カルシウム4質量%の水性コロイド溶液650gに対して前記の重合性組成物212.3gを添加し、TKホモミキサーを用いて室温にて、回転数10000rpmで2分間造粒した。

## 【0244】

次に、4つ口ガラス製の蓋をし、還流冷却管、温度計、窒素導入管、ステンレス製攪拌棒を取り付け、電熱マントルヒーター中に設置した。窒素下にて攪拌を続けながら、1段目の重合として80℃まで昇温し、5時間反応を行い種粒子とした。これを室温まで冷却して前駆体粒子を得た。次に、該前駆体粒子の水系懸濁液中に超音波発振機にて調製したスチレン13質量部、2-エチルヘキシルアクリレート7質量部、ベンゾイルパーオキサイド1質量部、ジビニルベンゼン（純度99%以上）0.10質量部、ラウリル硫酸ナトリウム0.1質量部、炭酸ナトリウム10質量部、水20質量部からなる水乳濁液を滴下し、該前駆体粒子を膨潤させた。その後、窒素下にて攪拌を続けながら2段目の重合として85℃まで昇温し、10時間反応せしめた。その後、系内を-50KPaに減圧して4時間蒸留を行なった（蒸留終了後の懸濁液のpHは10.5であった）。

## 【0245】

蒸留終了後、懸濁液を冷却し、アルカリ性の懸濁液のろ過を行った。次いでトナー粒子の水洗を3回繰り返す、含水磁性トナーを得た。その後、このトナー粒子を攪拌下でメタノール1000質量部に投入して加熱し、3時間還流した。懸濁液を冷却後、ろ過を行ない、該トナー粒子の水洗を3回行ない、さらにこのトナー粒子を80℃の水1000部の中に攪拌しながら投入し、系内を-50KPaに減圧して5時間蒸留を行なった。

## 【0246】

冷却後、懸濁液のろ過を行ない、上記含水磁性トナー粒子の水洗を5回行なった。その後、室温下1000質量部の希塩酸（pH1.0）の中に攪拌しながら該トナー粒子を投入し、3時間攪拌を継続した。さらに、この懸濁液をろ過し、該トナー粒子の水洗を5回行なった。その後、このトナー粒子を50℃で5日間熱風乾燥して体積平均粒径7.6μmの磁性トナー粒子Kを得た。

## 【0247】

この磁性トナー粒子Kの100質量部と、磁性トナーAの製造の際に使用した疎水性シリカ微粉体3質量部とをヘンシェルミキサー（三井三池化工機（株））で混合した後、50℃で3日間真空乾燥を行ない、磁性トナーKを得た。磁性トナーKの物性を表1に示す。

## 【0248】

## &lt;磁性トナーLの製造&gt;

イオン交換水292質量部に、1.0MのNa<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液46質量部を投入し、80

10

20

30

40

50

℃に加温した後、1.0MのCaCl<sub>2</sub>水溶液67質量部を徐々に添加してCa<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を含む水系媒体を得た。

スチレン	82質量部
2-エチルヘキシルアクリレート	18質量部
飽和ポリエステル樹脂	5質量部
ジビニルベンゼン（純度55%）	0.5質量部
負荷電性制御剤（モノアゾ染料系のCr化合物）	2質量部
磁性酸化鉄粒子1	90質量部

#### 【0249】

上記処方を実ライター（三井三池化工機（株））を用いて均一に分散混合して単量体組成物を得た。この単量体組成物を80℃に加温し、そこに示差熱分析における吸熱ピーク温度が80℃のエステルワックス15質量部を添加混合し、これに重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド8質量部を溶解した。

#### 【0250】

前記水系媒体中に上記単量体組成物を投入し、80℃、N<sub>2</sub>雰囲気下においてTK式ホモミキサー（特殊機化工業（株））にて10,000rpmで10分間攪拌し、造粒した。その後パドル攪拌翼で攪拌しつつ、80℃で4時間反応させ、無水炭酸ナトリウム4質量部を系内に添加した。その後、系内を-50KPaに減圧して4時間蒸留を行なった。蒸留終了後、懸濁液を冷却し、アルカリ性の懸濁液のろ過を行った。次いでトナー粒子の水洗を3回繰り返し、含水磁性トナーを得た。このトナー粒子を水中に加えて懸濁液とし、希塩酸を加えてpH1.0とし、3時間攪拌した。さらに、この懸濁液をろ過し、該トナー粒子の水洗を5回行なった。その後、このトナー粒子を50℃で5日間熱風乾燥して体積平均粒径8.2μmの磁性トナー粒子Lを得た。

#### 【0251】

この磁性トナー粒子Lの100質量部と、磁性トナーAの製造の際に使用した疎水性シリカ微粉体3質量部とをヘンシェルミキサー（三井三池化工機（株））で混合し、比較例としての磁性トナーLを得た。磁性トナーLの物性を表1に示す。

#### 【0252】

<磁性トナーMの製造>

無水炭酸ナトリウムを添加しない以外は磁性トナーLの製造と同様にして比較例としての磁性トナーMを得た。磁性トナーMの物性を表1に示す。

#### 【0253】

<磁性トナーNの製造>

ベンゾイルパーオキサイドの代わりに2,2-アゾビスイソブチロニトリルを用いた以外は磁性トナーMの製造と同様にして比較例としての磁性トナーNを得た。磁性トナーNの物性を表1に示す。

#### 【0254】

<磁性トナーOの製造>

反応容器にキシレン200質量部を入れ還流温度まで昇温した。これにスチレン82質量部、2-エチルヘキシルアクリレート18質量部、及び、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド3.0質量部の混合液を滴下後、キシレン還流下、7時間で溶液重合を完了し、低分子樹脂溶液を得た。

#### 【0255】

一方、スチレン82質量部、2-エチルヘキシルアクリレート18質量部、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート2質量部、ポリビニルアルコール0.2質量部、脱気水200質量部を混合し、懸濁分散させた。上記懸濁分散溶液を加熱し、窒素雰囲気下において80℃に24時間保持して重合を完結させ、高分子樹脂を得た。

#### 【0256】

該高分子樹脂25質量部を前記の低分子樹脂75質量部を含有する溶液重合終了時の溶液中に投入し、溶媒中に完全に溶解せしめ混合を行い、その後、溶媒を留去して結着樹

10

20

30

40

50

脂 (1) を得た。

【0257】

該結着樹脂 (1) を分析したところ、低分子量側ピーク分子量は9000、高分子量側ピーク分子量は870000、重量平均分子量 (Mw) は400000、数平均分子量 (Mn) は52000であった。

結着樹脂 (1)	100質量部
飽和ポリエステル樹脂	15質量部
負荷電性制御剤 (モノアゾ染料系のCr化合物)	2質量部
磁性酸化鉄粒子1	90質量部
磁性トナーAの製造で使用したエステルワックス	15質量部

10

【0258】

上記材料をブレンダーにて混合し、140℃に加熱した2軸エクストルuderで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎し、粗粉碎物をジェットミルで微粉碎後、得られた微粉碎物を風力分級して体積平均粒径7.6μmの磁性トナー粒子Nを得た。この磁性トナー粒子Nの100質量部に対して磁性トナーAの製造の際に使用した疎水性シリカ3質量部を加えた混合物をヘンシェルミキサーで混合し、比較例としての磁性トナーOを調製した。磁性トナーOの物性を表1に示す。

【0259】

<磁性トナーPの製造>

磁性トナーOの製造において、粗粉碎物をターボミル (ターボ工業社製) で微粉碎する以外は同様の手法により、トナー粒子を得た。その後衝撃式表面処理装置 (処理温度50℃、回転式処理ブレード周速90m/s) を用いて体積平均粒径7.6μmの球形化処理された磁性トナー粒子Pを得た。

20

【0260】

次に、得られた球形化された磁性トナー粒子Pの100質量部に対して、磁性トナーAの製造の際に使用した疎水性シリカ3質量部を加えた混合物をヘンシェルミキサーで混合し、比較例としての磁性トナーPを調製した。磁性トナーPの物性を表1に示す。

【0261】

尚、得られた磁性トナーの磁場79.6/kA/mにおける磁化の強さは、磁性トナーIは18.3Am<sup>2</sup>/kg、磁性トナーJは36.2Am<sup>2</sup>/kgであり、他の磁性トナーはいずれも26~30Am<sup>2</sup>/kgであった。

30

【0262】

【表1】

磁性け-	け-の製法	け-の重量平均径	円形度	モ-円形度	X(ppm)	Y(ppm)	Y/X	B/A	D/C≤0.02の割合	使用した磁性酸化鉄粒子と部数	ワッカの吸熱ヒ-温度と使用量
A	重合法	7.2	0.985	1.00	28	96	3.4	0.0001	83%	表面処理磁性酸化鉄粒子 1/90 質量部	80℃/15 質量部
B	重合法	7.2	0.985	1.00	72	162	2.3	0.0001	82%	表面処理磁性酸化鉄粒子 1/90 質量部	80℃/15 質量部
C	重合法	7.2	0.985	1.00	95	182	1.9	0.0001	82%	表面処理磁性酸化鉄粒子 1/90 質量部	80℃/15 質量部
D	重合法	7.2	0.985	1.00	142	240	1.7	0.0001	82%	表面処理磁性酸化鉄粒子 1/90 質量部	80℃/15 質量部
E	重合法	7.2	0.985	1.00	190	310	1.6	0.0001	83%	表面処理磁性酸化鉄粒子 2/90 質量部	80℃/15 質量部
F	重合法	7.2	0.988	1.00	114	210	1.8	0.0001	76%	表面処理磁性酸化鉄粒子 1/90 質量部	80℃/0.4 質量部
G	重合法	6.8	0.990	1.00	165	264	1.6	0.0001	80%	表面処理磁性酸化鉄粒子 1/90 質量部	80℃/51 質量部
H	重合法	7.8	0.971	1.00	163	255	1.6	0.0001	78%	表面処理磁性酸化鉄粒子 1/90 質量部	80℃/15 質量部
I	重合法	7.1	0.989	1.00	116	189	1.6	0.0001	62%	表面処理磁性酸化鉄粒子 1/60 質量部	80℃/15 質量部
J	重合法	7.8	0.975	1.00	171	260	1.5	0.0008	92%	表面処理磁性酸化鉄粒子 1/150 質量部	80℃/15 質量部
K	重合法/ γ-ト重合	7.6	0.972	1.00	195	375	1.9	0.0000	0%	表面処理磁性酸化鉄粒子 1/90 質量部	80℃/15 質量部
L	重合法	8.2	0.971	1.00	220	420	1.9	0.0041	100%	磁性酸化鉄粒子 1/90 質量部	80℃/15 質量部
M	重合法	8.2	0.971	1.00	360	940	2.6	0.0042	100%	磁性酸化鉄粒子 1/90 質量部	80℃/15 質量部
N	重合法	8.0	0.972	1.00	320	1260	3.9	0.0042	100%	磁性酸化鉄粒子 1/90 質量部	80℃/15 質量部
O	粉砕法	7.6	0.945	0.96	620	752	1.2	0.0019	100%	磁性酸化鉄粒子 1/90 質量部	80℃/15 質量部
P	粉砕法/ 熱球形成	7.6	0.962	0.97	600	750	1.3	0.0011	100%	磁性酸化鉄粒子 1/90 質量部	80℃/15 質量部

【 0 2 6 3 】

〔感光体の製造〕

&lt;感光体 A の製造&gt;

感光体としては直径 30 mm のアルミニウムシリンダーを基体とした。これに、図 3 に示すような構成の層を順次浸漬塗布により積層して、感光体 A を作製した（図 3 中、21 はアルミニウム基体、22 は導電層、23 は下引き層、24 は電荷発生層、25 は電荷輸送層である。）。

（1）第 1 層は導電被覆層（導電層）であり、酸化錫及び酸化チタンの粉末をフェノール樹脂に分散したものを主体とする。膜厚 15 μm。

（2）第 2 層は下引き層であり、変性ナイロン及び共重合ナイロンを主体とする。膜厚 0.6 μm。

(3) 第3層は電荷発生層であり、長波長域に吸収を持つアゾ顔料をブチラール樹脂に分散したものを主体とする。膜厚 $0.6\mu\text{m}$ 。

(4) 第4層は電荷輸送層であり、ホール搬送性トリフェニルアミン化合物をポリカーボネート樹脂（オストワルド粘度法による分子量2万）に8:10の質量比で溶解したものを主体とし、さらにポリ4フッ化エチレン粉体（体積平均粒径 $0.2\mu\text{m}$ ）を総固形分に対して10質量%添加し、均一に分散した。膜厚 $25\mu\text{m}$ 。水に対する接触角は $95^\circ$ であった。

【0264】

尚、接触角の測定は、純水を用い、装置は、協和界面科学（株）、接触角計CA-X型を用いた。

【0265】

〔磁性トナーを用いた画像形成〕

（実施例1～11及び比較例1～5）

画像形成装置として、「LBP-1760」（キヤノン製）を改造し、概ね図1に示されるものを用いた。

【0266】

像担持体としての感光ドラム1には、感光体A（有機感光体（OPC）ドラム）を用いた。この感光ドラム1に、帯電部材として、導電性カーボンを分散しナイロン樹脂で被覆された帯電ローラ5を当接させ（当接圧 $60\text{g}/\text{cm}$ ）、直流電圧 $-680\text{Vdc}$ に交流電圧 $2.0\text{kVpp}$ を重畳したバイアスを印加して、感光ドラム1上を一様に帯電する。帯電に次いで、レーザ光7で画像部分を露光することにより静電潜像を形成する。この時、暗部電位 $V_d = -680\text{V}$ 、明部電位 $V_L = -170\text{V}$ とした。

【0267】

トナー担持体として、下記の構成の層厚約 $6\mu\text{m}$ 、JIS中心線平均粗さ（Ra） $0.7\mu\text{m}$ の樹脂層を、表面をブラストした直径 $16\text{mm}$ のアルミニウム円筒上に形成した現像スリーブ2を使用し、現像磁極 $90\text{mT}$ （ $900$ ガウス）、トナー規制部材として厚み $1.2\text{mm}$ 、自由長 $0.5\text{mm}$ のシリコンゴム製ブレードを $19.6\text{N}/\text{m}$ （ $20\text{g}/\text{cm}$ ）の線圧で当接させた。感光体100と現像スリーブ2との間隙は $290\mu\text{m}$ とした。

フェノール樹脂 100質量部

グラファイト（体積平均粒径約 $7\mu\text{m}$ ） 90質量部

カーボンブラック 10質量部

【0268】

次いで、現像バイアスとして、 $-480\text{V}$ の直流電圧と周波数 $2000\text{Hz}$ 、ピーク間電圧 $1600\text{V}$ の交流電圧を重畳したものをを用いた。また、現像スリーブの周速は感光体周速（ $100\text{mm}/\text{s}$ ）に対して順方向に $110\%$ のスピード（ $110\text{mm}/\text{s}$ ）とした。

【0269】

また、転写手段としては、図4のような転写ローラ3（導電性カーボンを分散したエチレンプロピレンゴム製である、導電性弾性層31の体積抵抗値 $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 、表面ゴム硬度 $24^\circ$ 、直径 $20\text{mm}$ 、当接圧 $59\text{N}/\text{m}$ （ $60\text{g}/\text{cm}$ ））を感光体周速（ $100\text{mm}/\text{sec}$ ）に対して等速とし、転写バイアスは直流電圧 $1.5\text{kV}$ とした。

【0270】

定着手段としては、LBP-1760のオイル塗布機能のない、フィルムを介してヒータにより加熱加圧定着する方式の定着装置を用いた。この時加圧ローラはフッ素系樹脂の表面層を有するものを使用し、ローラの直径は $30\text{mm}$ であった。また、定着温度は $190^\circ\text{C}$ 、ニップ幅を $7\text{mm}$ に設定した。

【0271】

現像剤として磁性トナーA～K、比較用磁性トナーL～Pを使用し、先ず常温、常湿（ $25^\circ\text{C}$ 、 $60\% \text{RH}$ ）環境下において、印字面積比率5%の縦ラインのみからなる画像パターンを16枚/分（A4サイズ）のプリントアウト速度で間歇モード（即ち、1枚プリントアウトする毎に10秒間現像器を休止させ、再起動時の現像装置の予備動作でトナーの

10

20

30

40

50



劣化を促進させるモード)で200枚のプリントアウト試験を行った(50枚毎に印字面積比率100%のベタ黒画像パターンと印字面積比率0%のベタ白画像パターンのプリントアウトを行った。)。次に、高温、高湿(32℃、85%RH)環境下にプロセスカートリッジをセットした画像形成装置を3日間放置した後、常温、常湿環境下と同様にして200枚の画出し試験を行った。尚、転写材としては80g/m<sup>2</sup>の紙を使用した。評価は以下のようにして行った。評価結果を表2、表3にまとめる。

#### 【0272】

##### 〔プリントアウト画像の評価〕

##### 1) 画像濃度

50枚目、100枚目、200枚目のベタ黒プリントアウト画像について、マクベス反射濃度計RD918(マクベス社製)により、原稿濃度が0.00の白地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度をそれぞれ測定してその平均値を算出し、以下のように評価した。

- A: 非常に良好(1.40以上)
- B: 良好(1.35~1.40未満)
- C: 普通(1.20~1.35未満)
- D: 悪い(1.20未満)

#### 【0273】

##### 2) カブリ

51枚目、101枚目、151枚目のベタ白プリントアウト画像について、白地部分の白色度と転写紙の白色度の差から、カブリ濃度(%)をそれぞれ測定してその平均値を算出し、以下のように評価した。尚、カブリ濃度は「リフレクトメーター」(東京電色社製)により測定した。

- A: 非常に良好(1.5%未満)
- B: 良好(1.5%以上、2.5%未満)
- C: 普通(2.5%以上、4.0%未満)
- D: 悪い(4.0%以上)

#### 【0274】

##### 3) 転写性

200枚目のベタ黒画像形成時の感光体上の転写残トナーを、マイラーテープによりテーパーングしてはぎ取り、はぎ取ったマイラーテープを紙上に貼ったもののマクベス濃度から、マイラーテープのみを紙上に貼ったもののマクベス濃度を差し引いた数値を測定し、以下のように評価した。

- A: 非常に良好(0.05未満)
- B: 良好(0.05~0.1未満)
- C: 普通(0.1~0.2未満)
- D: 悪い(0.2以上)

#### 【0275】

##### 4) 定着性

50枚目と150枚目のプリントアウト画像について、50g/cm<sup>2</sup>の荷重をかけ、柔らかな薄紙により定着画像を摺擦し、摺擦前後での画像濃度(マクベス濃度)の低下率(%)を算出してその平均値を求め、以下のように評価した。

- A: 非常に良好(5%未満)
- B: 良好(5%~10%未満)
- C: 普通(10%~20%未満)
- D: 悪い(20%以上)

#### 【0276】

##### 〔画像形成装置とのマッチング評価〕

##### 1) スリーブとのマッチング

プリントアウト試験終了後、スリーブ表面の傷や残留トナーの固着の発生状況とプリント

10

20

30

40

50

アウト画像への影響を目視で評価した。

A : 未発生

B : わずかに傷の発生が見られる

C : 固着や傷がある

D : 固着が多い

【 0 2 7 7 】

2) 感光体とのマッチング

プリントアウト試験終了後、感光体ドラム表面の傷や残留トナーの固着の発生状況とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。

A : 未発生

B : わずかに傷の発生が見られる

C : 固着や傷がある

D : 固着が多い

【 0 2 7 8 】

3) 定着器とのマッチング

プリントアウト試験終了後、定着フィルム表面の傷や残留トナーの固着状況を目視で評価した。

A : 未発生

B : わずかに固着が見られる

C : 固着や傷がある

D : 固着が多い

【 0 2 7 9 】

【表 2】

10

20

常温常湿	磁性トナ	画像濃度	カブリ	転写生	定着性	スラブとの マッチング	感光体との マッチング	定着器との マッチング
実施例 1	A	A	A	A	A	A	A	A
2	B	A	B	A	A	A	A	A
3	C	A	B	A	A	A	B	A
4	D	A	B	A	A	B	B	A
5	E	A	B	B	A	B	C	B
6	F	A	A	A	C	B	B	B
7	G	A	C	A	A	B	B	B
8	H	A	B	A	C	B	B	C
9	I	C	B	A	A	B	B	A
10	J	A	B	A	C	C	B	B
11	K	C	C	B	C	B	B	B
比較例 1	L	C	C	C	D	D	D	D
2	M	C	C	C	D	D	D	D
3	N	D	D	C	D	D	D	D
4	O	D	D	D	D	D	D	D
5	P	C	D	C	D	D	D	D

【 0 2 8 0 】

【 表 3 】

高温高湿	磁性トナー	画像濃度	かぶり	転写生	定着性	スレージとの マッチング	感光体との マッチング	定着器との マッチング
実施例1	A	A	A	A	A	A	A	A
2	B	A	B	A	A	A	A	A
3	C	A	B	A	A	A	B	A
4	D	A	B	B	A	B	B	A
5	E	A	C	C	A	B	C	B
6	F	A	A	A	C	B	B	B
7	G	A	C	A	A	B	C	B
8	H	A	B	A	C	B	C	C
9	I	C	B	A	A	B	B	A
10	J	A	B	B	C	C	B	B
11	K	C	C	C	C	C	C	B
比較例1	L	D	D	D	D	D	D	D
2	M	D	D	D	D	D	D	D
3	N	D	D	D	D	D	D	D
4	O	D	D	D	D	D	D	D
5	P	D	D	D	D	D	D	D

## 【0281】

〔非磁性トナーの製造〕

&lt;非磁性トナーQの製造&gt;

銅フタロシアニン10質量部を熱水200質量部に投入し、5時間煮沸した。その後、銅フタロシアニンをろ過し、熱水で充分に洗浄した後、40℃で2日間熱風乾燥した。

## 【0282】

一方、イオン交換水292質量部に、1.0Mの $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 水溶液46質量部を投入し、80℃に加温した後、1.0Mの $\text{CaCl}_2$ 水溶液67質量部を徐々に添加して $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む水系媒体を得た。

スチレン 82質量部

2-エチルヘキシルアクリレート 18質量部

飽和ポリエステル樹脂 2質量部

不飽和ポリエステル樹脂 0.5質量部

上記の銅フタロシアニン 6質量部

## 【0283】

上記処方をアトライター（三井三池化工機（株））を用いて均一に分散混合して単量体組成物を得た。この単量体組成物を80℃に加温し、そこに示差熱分析における吸熱ピーク温度が80℃のエステルワックス15質量部を添加混合し、これに重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド8質量部を溶解した。

## 【0284】

前記水系媒体中に上記単量体組成物を投入し、80℃、 $\text{N}_2$ 雰囲気下においてTK式ホモミキサー（特殊機化工業（株））にて10,000rpmで10分間攪拌し、造粒した。

その後パドル攪拌翼で攪拌しつつ、80℃で4時間反応させ、無水炭酸ナトリウム4質量部を系内に添加した。その後、系内を-50KPaに減圧して4時間蒸留を行なった（蒸留終了後の懸濁液のpHは10.5であった）。

#### 【0285】

蒸留終了後、懸濁液を冷却し、アルカリ性の懸濁液のろ過を行った。次いでトナー粒子の水洗を3回繰り返して、含水非磁性トナーを得た。その後、このトナー粒子を攪拌下でメタノール1000質量部に投入して加熱し、3時間還流した。懸濁液を冷却後、ろ過を行ない、該トナー粒子の水洗を3回行ない、さらにこのトナー粒子を80℃の水1000質量部の中に攪拌しながら投入し、系内を-50KPaに減圧して5時間蒸留を行なった。冷却後、懸濁液のろ過を行ない、該トナー粒子の水洗を5回行なった。その後、室温下1000質量部の希塩酸（pH1.0）の中に攪拌しながら該トナー粒子を投入し、3時間攪拌を続けた。さらに、この懸濁液をろ過し、該トナー粒子の水洗を5回行なった。その後、このトナー粒子を50℃で5日間熱風乾燥して体積平均粒径7.2μmの非磁性トナー粒子Qを得た。

#### 【0286】

この非磁性トナー粒子Qの100質量部と、ヘキサメチルジシラザンで表面を処理した後シリコンオイルで処理した個数平均粒径7nm、BET250m<sup>2</sup>/gの疎水性シリカ微粉体3質量部とをヘンシェルミキサー（三井三池化工機（株））で混合した後、50℃で3日間真空乾燥を行ない、非磁性トナーQを得た。

#### 【0287】

この非磁性トナー粒子Qの断層面を、前述したTEMにより観察したところ、銅フタロシアニンが表面に露出しているトナー粒子は見られなかった。非磁性トナーQの物性を表4に示す。

#### 【0288】

<非磁性トナーRの製造>

磁性トナーOの製造で使用した結着樹脂（1）	100質量部
飽和ポリエステル樹脂	2質量部
銅フタロシアニン（市販のものをそのまま使用）	6質量部
非磁性トナーQの製造で使用したエステルワックス	15質量部

#### 【0289】

上記材料をブレンダーにて混合し、140℃に加熱した2軸エクストルuderで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎し、粗粉碎物をターボミル（ターボ工業社製）で微粉碎した。その後、衝撃式表面処理装置（処理温度50℃、回転式処理ブレード周速90m/s）を用いて体積平均粒径7.6μmの球形化処理された非磁性トナー粒子Rを得た。

#### 【0290】

次に、得られた非磁性トナー粒子Rの100質量部に対して、非磁性トナーQの製造の際に使用した疎水性シリカ3質量部を加えた混合物をヘンシェルミキサーで混合し、比較例としての非磁性トナーRを調製した。

#### 【0291】

この非磁性トナー粒子Rの断層面を、前述したTEMにより観察したところ、ほぼ全てのトナー粒子の表面に銅フタロシアニンが露出していた。非磁性トナーRの物性を表4に示す。

#### 【0292】

【表4】

非磁性トナー	トナーの製法	トナーの重量平均径	円形度	モト・円形度	X(ppm)	Y(ppm)	Y/X	フラスコの吸熱ピーク温度と使用量
Q	重合法	7.2	0.985	1.00	42	123	2.9	80℃/15質量部
R	粉砕法/熱球形成	7.6	0.962	0.97	860	1200	1.4	80℃/15質量部

10

20

## 【0293】

〔非磁性トナーを用いた画像形成〕

〔実施例12及び比較例6〕

画像形成装置として、市販のカラー複写機「PIXEL L」（キヤノン製）を単色モードで使用し、非磁性トナーP及び非磁性トナーQを現像剤として用いて以下のように評価を行なった。

30

## 【0294】

先ず非磁性トナーをプロセスカートリッジに充填し、常温、常湿（25℃、60%RH）環境下において、印字面積比率5%の縦ラインのみからなる画像パターン200枚のプリントアウト試験を行った（50枚毎に印字面積比率100%のベタ画像パターンと印字面積比率0%のベタ白画像パターンのプリントアウトを行った。）。次に、高温、高湿（32℃、85%RH）環境下にプロセスカートリッジをセットした画像形成装置を3日間放置した後、常温、常湿環境下と同様にして200枚の画出し試験を行った。尚、転写材としては75g/m<sup>2</sup>の紙を使用した。

40

## 【0295】

実施例1～11、比較例1～5と同様にして評価を行った。結果を表5、表6に示す。

## 【0296】

〔表5〕

常温常湿	非磁性材料	画像濃度	かり	転写生	定着性	スリプとの マッチング	感光体との マッチング	定着器との マッチング
実施例 12	Q	A	A	A	A	A	A	A
比較例 6	R	C	D	C	C	C	D	D

【 0 2 9 7 】

【 表 6 】

10

20

30

高温高湿	非磁性材	画像濃度	クリア	転写生	定着性	スリプとの マッチング	感光体との マッチング	定着器との マッチング
実施例 12	Q	A	A	A	A	A	A	A
比較例 6	R	D	D	D	C	D	D	D

10

20

【 0 2 9 8 】

30

【発明の効果】

本発明によれば、安定した画像濃度が維持され、定着性に優れた高画質の画像形成が、感光体等の部材の磨耗やプリントアウト時に不快な臭気を伴うことなく、長期にわたって実現する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の画像形成方法の一実施形態を実施する画像形成装置の概略構成図である。

【図 2】図 1 の画像形成装置の感光ドラムと現像スリーブの拡大図である。

【図 3】本発明の実施例で用いた感光体 A の構成を示す断面模式図である。

【図 4】本発明の実施例で用いた転写手段の構成を示す断面模式図である。

40

【符号の説明】

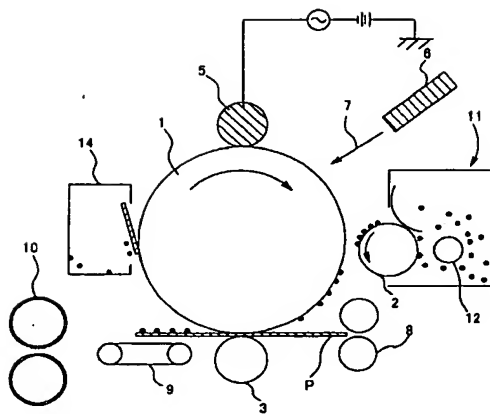
- 1 感光体
- 2 現像スリーブ
- 3 転写ローラ
- 4 クリーナ
- 5 帯電ローラ
- 6 レーザビームスキャナ
- 7 レーザ光
- 8 給紙ローラ
- 9 搬送ベルト

50

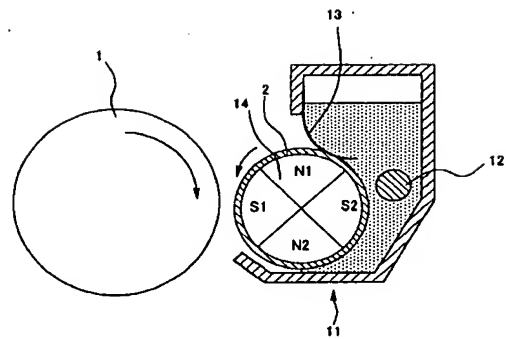


- 10 定着装置
- 11 現像装置
- 12 攪拌部材
- 13 弾性ブレード
- 14 マグネットローラ
- 21 アルミニウム基体
- 22 導電層
- 23 下引き層
- 24 電荷発生層
- 25 電荷輸送層
- 31 導電性弾性層

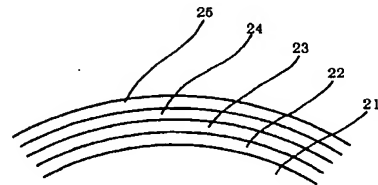
【図1】



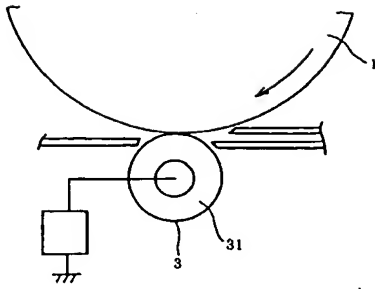
【図2】



【図3】



【 図 4 】



## フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

G 0 3 G 15/08

F I

テーマコード (参考)

G 0 3 G	15/06	1 0 1
G 0 3 G	15/08	5 0 1 Z
G 0 3 G	15/08	5 0 4 A
G 0 3 G	15/08	5 0 4 B
G 0 3 G	15/08	5 0 6 A
G 0 3 G	9/08	3 2 5
G 0 3 G	9/08	1 0 1
G 0 3 G	15/08	5 0 7 L

(72)発明者 中村 達哉

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 岡戸 謙次

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AA08 AA15 CA03 CA12 CA14 CA26 CB07 CB13  
 EA02 EA03 EA05 EA07 EA10 FA06  
 2H073 AA07 BA04 BA13 BA43 CA02 CA14 CA22  
 2H077 AB15 AD02 AD06 AD13 AD17 AD23 AD36 BA07 EA13 EA14  
 EA16 FA03 FA13 GA17  
 2H200 FA02 FA09 FA19 GA14 GA16 GA23 GA33 GA46 GA47 GA54  
 GA57 GA59 GB12 GB25 HA03 HA28 HB12 HB22 HB45 JA02  
 JA25 LA18 LA19 MA03 NA06 NA09